

(12)特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2004 年 1 月 29 日 (29.01.2004)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2004/009314 A1

(51) 国際特許分類⁷: B29B 11/16, B29C 70/06,
B32B 5/28 // B29K 105:08, B29L 7:00

(21) 国際出願番号: PCT/JP2003/009176

(22) 国際出願日: 2003 年 7 月 18 日 (18.07.2003)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:
特願2002-210123 2002 年 7 月 18 日 (18.07.2002) JP
特願2002-234861 2002 年 8 月 12 日 (12.08.2002) JP
特願2002-271850 2002 年 9 月 18 日 (18.09.2002) JP
特願2002-353759 2002 年 12 月 5 日 (05.12.2002) JP
特願2003-63166 2003 年 3 月 10 日 (10.03.2003) JP

(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 三菱
レイヨン株式会社 (MITSUBISHI RAYON CO., LTD.)
[JP/JP]; 〒108-8506 東京都港区港南一丁目 6 番 4 1 号
Tokyo (JP).

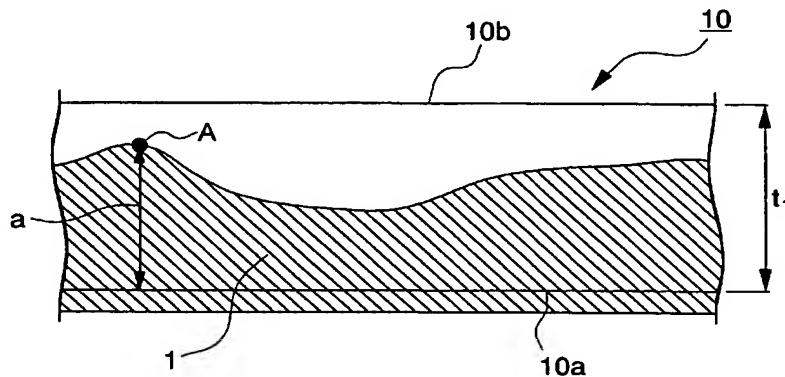
(72) 発明者; および

(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 後藤 和也
(GOTO, Kazuya) [JP/JP]; 〒461-8677 愛知県名古屋
市 東区砂田橋四丁目 1 番 6 0 号 三菱レイヨン
株式会社 商品開発研究所内 Aichi (JP). 古賀 一城
(KOGA, Kazuki) [JP/JP]; 〒461-8677 愛知県名古屋
市 東区砂田橋四丁目 1 番 6 0 号 三菱レイヨン
株式会社 商品開発研究所内 Aichi (JP). 斎藤 忠義
(SAITOU, Tadayoshi) [JP/JP]; 〒461-8677 愛知県名
古屋市 東区砂田橋四丁目 1 番 6 0 号 三菱レイ
オン株式会社 商品開発研究所内 Aichi (JP). 伊藤 彰浩
(ITOU, Akihiro) [JP/JP]; 〒440-8601 愛知県豊橋市牛
川通四丁目 1 番地の 2 三菱レイヨン株式会社 豊
橋事業所内 Aichi (JP). 高野 恒男 (TAKANO, Tsuneo)
[JP/JP]; 〒440-8601 愛知県豊橋市牛川通四丁目 1 番
地の 2 三菱レイヨン株式会社 豊橋事業所内 Aichi
(JP). 若林 巧己 (WAKABAYASHI, Kouki) [JP/JP]; 〒
440-8601 愛知県豊橋市牛川通四丁目 1 番地の 2 三
菱レイヨン株式会社 豊橋事業所内 Aichi (JP).

[続葉有]

(54) Title: PREPREG, INTERMEDIATE MATERIAL FOR FORMING FRP, AND METHOD FOR PRODUCTION THEREOF
AND METHOD FOR PRODUCTION OF FIBER-REINFORCED COMPOSITE MATERIAL

(54) 発明の名称: プリプレグ、FRP 成形用中間材料並びにこれらの製造方法および繊維強化複合材料の製造方法



(57) Abstract: A prepreg which comprises a reinforcing fiber, a reinforcing fiber base material in a sheet form having a reinforcing fiber, and a matrix resin, and has a portion not impregnated with the resin as a passage in evacuation, wherein the portion not impregnated with the resin is formed by a method comprising impregnating the reinforcing fiber base material in a sheet form with the matrix resin from one side thereof with a resin impregnation percentage of 35 to 95 %; a method comprising placing the matrix resin on both sides of the reinforcing fiber base material in a sheet form in such a way that the portion not impregnated with the resin is present in a continuous fashion inside the base material; or a method comprising forming a resin-impregnated part (an island part) having the matrix resin and a fiber part (a sea part) having no resin, on the surface of at least one side of the base material, in such a way that the resin covers 3 to 80 % of the surface and the island part accounts for 40 % or more of the weave texture of the base material. The above prepreg provides, even when it is formed by the use of the vacuum pressure alone, a FRP which is free of voids in the inside and pinholes on the surface thereof and exhibits excellent appearance.

[続葉有]



(74) 代理人: 志賀 正武, 外(SHIGA, Masatake et al.); 〒 169-8925 東京都 新宿区 高田馬場三丁目23番3号
ORビル Tokyo (JP).

添付公開書類:
— 国際調査報告書

(81) 指定国 (国内): CN, US.

(84) 指定国 (広域): ヨーロッパ特許 (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR).

2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(57) 要約:

本発明は、補強繊維と、補強繊維を有するシート状補強繊維基材と、マトリックス樹脂とを有し、脱気回路となる樹脂未含浸部を有するプリプレグに関する。

未含浸部の形態としては、マトリックス樹脂をシート状補強繊維基材の片側から含浸させ且つ樹脂含浸率を35%以上95%以下とした形態；マトリックス樹脂をシート状補強繊維基材の両表面上に存在させ且つシート状補強繊維基材の内部に樹脂含浸されていない部分を連続して存在させた形態；および、シート状補強繊維基材の少なくとも片側表面にマトリックス樹脂が存在する樹脂含浸部分（島部）と樹脂が存在しない繊維部分（海部）とを形成し、樹脂による表面被覆率を3%以上80%以下、島部の織り目占有率を40%以上とした形態；が開示されている。

当該プリプレグを用いることにより、真空圧のみにより成形しても内部のボイドや表面のピンホールが無く外観に優れたFRPを製造することができる。

明細書

プリプレグ、FRP成形用中間材料並びにこれらの製造方法および
繊維強化複合材料の製造方法

技術分野

本発明は、FRP成形用の中間材料であるプリプレグに関する。

背景技術

繊維強化複合材料（以下、FRPと略記することがある。）は、軽量かつ高強度、高剛性の特徴をいかし、スポーツ・レジャー用途から自動車や航空機等の産業用途まで、幅広く用いられている。特に近年、炭素繊維の価格が低下してきたことから、より軽量でかつより高強度、高剛性の炭素繊維強化複合材料（以下、CFRPと略記する）が産業用途に用いられることが多くなってきた。

産業用途の中でも列車車両や航空機の機体などの構造部材に用いられるCFRPは、プリプレグと呼ばれる中間材料を用い、オートクレーブ成形で製造されることが一般的である。これはオートクレーブを用いて高圧で成形することにより、成形品中のボイドを軽減し、成形品の強度を期待された通りに発現させる為であり、また表面のピンホールの発生を抑え、外観のきれいな成形品を得る為である。

しかしながらオートクレーブの設備は非常に高価であり、新規参入の大きな妨げになるばかりでなく、一旦導入するとそのオートクレーブにより成形品の大きさが制限され、より大きなものの製造が事実上不可能となる。

このような問題点に対し、脱オートクレーブ、低コスト成形の開発が盛んに行われており、その代表的なものとしては、真空、大気圧のみで成形する、オープン成形（または真空バッグ成形などとも呼ばれる）がある。オープン成形は圧力を加えないので、オートクレーブのようなしっかりした耐圧力容器でなくても良く、温度さえ上げることができる炉があれば成形できる。断熱ボードと熱風ヒーターといった簡便な設備でも成形可能である。ただし圧力を加えないので、成形品中にボイドが残りやすく、成形品はオートクレーブでの成形品に比べて強度が

低い、あるいはピンホールが発生するという問題があった。

このような問題に対しても近年解決策が講じられつつある。例えばWO 00/27632には樹脂層と補強繊維層からなる材料に関する技術について開示されており、オープン成形でもボイドの生成が少なく、表面も非常にきれいな成形品が得られるとのことである。しかしながらこの技術ではほとんどの樹脂を成形中に含浸させるため、成形条件によっては樹脂が含浸し切れない部分が発生し、内部のボイドや表面のピンホールが発生していた。また、表面に樹脂がなく非常にドライな為、成形型への貼り付けが困難であるなど、作業性にも問題があった。

発明の開示

本発明の課題は、従来のプリプレグ並みの作業性を維持しながら、オートクレーブを用いない、真空圧のみによる成形においても内部のボイドや表面のピンホールがなく、外観に優れたFRPを得ることができる中間材料を提供することである。

本発明の第一の態様は、補強繊維と、補強繊維を有するシート状補強繊維基材と、マトリックス樹脂とを有し、前記マトリックス樹脂はシート状補強繊維基材に含浸されかつシート状補強繊維基材の片側表面を覆い、かつ、マトリックス樹脂含浸率が35%以上95%以下であるプリプレグである。

また、本発明の第二の態様は、シート状補強繊維基材とマトリックス樹脂とからなるプリプレグであって、補強繊維と、補強繊維を有するシート状補強繊維基材と、マトリックス樹脂とを有し、前記マトリックス樹脂がシート状補強繊維基材の両表面上に存在し、かつ、シート状補強繊維基材の内部にマトリックス樹脂で含浸されていない部分が連続しているプリプレグである。

また、本発明の第三の態様は、補強繊維織物からなるシート状補強繊維基材と、マトリックス樹脂とを有し、少なくとも片側表面が、表面にマトリックス樹脂が存在する樹脂含浸部分（島部）と、表面にマトリックス樹脂が存在しない繊維部分（海部）とからなる海島状となっており、海島状になっている面の、マトリックス樹脂の表面被覆率が3%以上80%以下、下記式（1）で表される島部の織り目占有率が40%以上であるプリプレグである。

$$\text{島部の織り目占有率 (\%)} = (T/Y) \times 100 \cdots \cdots (1)$$

(T : 織り目を被覆している島部の数、Y : 海島状になっている面側にある補強繊維織物の織り目の数)

また、本発明の第四の態様は、補強繊維と、マトリックス樹脂とを有するプリプレグと、プリプレグの少なくとも片側表面に戴置される熱硬化性樹脂組成物を実質的に含浸していない基材とを有し、前記プリプレグの厚み (A) と、基材の厚み (B) との比 (B) / (A) が 0.1 以上 2.5 以下である FRP 成形用中間材料である。

上記構成によると、従来のプリプレグ並みの作業性を維持しながら、オートクレーブを用いずとも、真空圧のみによる成形においても内部のボイドや表面のピンホールがなく、外観に優れた FRP を得ることができる。

図面の簡単な説明

図 1 は、シート状補強繊維基材として、一方向に繊維が配列したシートを用いたプリプレグの、繊維に対し垂直な方向にカットしたプリプレグの断面の模式図である。

図 2 は、シート状補強繊維基材として、平織を用いたプリプレグの、経糸に対して垂直な方向にカットしたプリプレグの断面の模式図である。

図 3 は、本発明の第二の実施態様のプリプレグの一例を示した模式図である。

図 4 は、片面からマトリックス樹脂を供給した場合のプリプレグの模式図の比較例である。

図 5 は、両面からマトリックス樹脂を供給しているが、マトリックス樹脂で含浸されていない部分が連続していない例を示した模式図の比較例である。

図 6 は、本発明の第三の実施態様のプリプレグの表面の模式図である。

図 7 は、島部の織り目占有率が低いプリプレグの表面の模式図の比較例である。

図 8 は、マトリックス樹脂の動的剛性率を測定したグラフの例、及びこのグラフからその T_g を求める方法を示した図である。

発明を実施するための最良の形態

本発明の構成について説明する。

本発明の第一の実施の形態は、補強繊維から成るシート状補強繊維基材にマトリックス樹脂を含浸してなるプリプレグであって、シート状補強繊維基材の片面のみが一面に樹脂で覆われており、樹脂含浸率が35%以上、95%以下であることを特徴とするプリプレグである。第一の発明のプリプレグに用いられるシート状補強繊維基材に用いられる繊維としては特に制限はなく、炭素繊維、ガラス繊維、アラミド繊維、高強度ポリエチレン繊維、ボロン繊維、スチール繊維、等が例示できるが、得られるFRPの性能、特に軽量で高強度、高剛性の機械物性の得られる炭素繊維が好ましく用いられる。

また、第一の実施形態のプリプレグに用いられるシート状補強繊維基材の形態に特に制限はなく、平織、綾織、朱子織、または繊維束を一方向、あるいは角度を変えて積層したような状態のものをほぐれないようにステッチしたノン・クリンプト・ファブリック（NCF）のようなステッチングシート、あるいは不織布、マット状物、更には補強繊維束を一方向に引きそろえた一方向材、等が例示できるが、取扱い性に優れた織物、あるいはステッチングシートが好適に用いられる。

また、第一の実施形態のプリプレグに用いられるマトリックス樹脂としても特に制限はなく、熱硬化性樹脂や熱可塑性樹脂を用いることができるが、プリプレグとしてのタックやドレープなどの取扱い性、成形性からは熱硬化性樹脂が好適に用いられる。熱硬化性樹脂としては、エポキシ樹脂、フェノール樹脂、ビニルエステル樹脂、不飽和ポリエステル樹脂、ビスマレイミド樹脂、BT樹脂、シアネートエステル樹脂、ベンゾオキサジン樹脂、等が例示できるが、取扱い性、硬化物物性からエポキシ樹脂、ビスマレイミド樹脂、BT樹脂、シアネートエステル樹脂が好ましく用いられ、中でもエポキシ樹脂は特に好適に用いられる。

第一の実施形態のプリプレグは、片面は樹脂が一面に覆っており、樹脂含浸率が35%以上、95%以下でなければならない。オートクレーブを使用せず真空圧のみで成形する場合、脱気回路の確保が重要であり、この点はこれまでの先行技術でも指摘されてきた。ここで、脱気回路とは、プリプレグにおいて樹脂の含浸していない部分であって、空気の通路となる部分である。しかしながら、脱気回路が大きすぎても、逆に成形後に脱気回路が残ってしまい、内部ボイドや表面

ピンホールの原因となっていた。本発明者はプリプレグにおける脱気回路の適切な大きさについて検討した結果、樹脂含浸率がある適切な範囲において、十分な脱気回路を確保しながら、尚且つ成形時の樹脂の含浸が十分になることを見出し、本発明に至った。

この樹脂含浸率について図を用いて詳しく説明する。図1は、一方向に繊維が配列した補強繊維基材の、繊維に対し垂直な方向にカットしたプリプレグ10の断面の模式図である。この図1の下方よりマトリックス樹脂を供給しており、上方に向かって、マトリックス樹脂1はシート状補強繊維基材に含浸されていく。図1ではマトリックス樹脂1が含浸した部分を斜線で示した。なお、図1では下方よりマトリックス樹脂を供給しているが、本発明では、上方からマトリックス樹脂を供給して、下方に向かってマトリックス樹脂を含浸させてもよい。シート状補強繊維基材の幅方向の80%以上に対して断面を観察し、樹脂が到達している最上点を求める（上方から樹脂を供給した場合は最下点を求める。）。図1ではA点が樹脂の最上点である。シート状補強繊維基材の平均厚みを t_1 、補強繊維基材の下端からA点までの距離を a とすると含浸率は下記(3)式で表される。

$$\text{樹脂含浸率} = a / t_1 \times 100 (\%) \quad (3)$$

なお、シート状補強繊維基材の平均厚み t_1 は次のようにして求める。プリプレグ10の断面図の最下端10a、及び最上端10bを結んだ線（これを厚み線とする）の距離をそのシート状基材の厚みとし、任意の10点の厚みを測定し平均してそのシート状補強繊維基材の平均厚み t_1 とする。尚、一方向に繊維が配列したシート状補強繊維基材の場合は、基材の外郭は厚み線とほぼ一致する。

またマトリックス樹脂1が到達している最上点を求めるには、補強繊維に対して垂直な断面から観察するのが見やすく適しているので、図1のような一方向に繊維が配向したシート状補強繊維基材ではなく、いろいろな方向に積層されたマルチアキシアルのステッチングシートなどの場合は、適宜見やすい角度からの断面写真を撮って観察する。

尚、カットはかみそりのような鋭利な刃物を用い、何度もなぞらずに一度でカットする。倍率は50～100倍程度が好適である。

次にシート状補強繊維基材が織物20の場合の例を示す。図2にはシート状補

強繊維基材として平織を用いた場合の、樹脂含浸率の求め方を示す。織物の場合は、目開き部 21 に沿ってマトリックス樹脂 1 が移動するので、目開き部 21 を通る断面で観察するのが良い。一方向に繊維が配列した補強繊維基材に対し図 1 で説明したように、図 2 の断面からマトリックス樹脂 1 の最上到達点 B を求める。補強繊維基材の下端 20a から B 点までの距離を b 、このシート状補強繊維基材の最下端 20a と最上端 20b とを結んだ線の距離をシート状補強繊維基材の厚みとし、平均の厚みを t_2 とすると、樹脂含浸率は式 (4) で求められる。尚、平均厚み t_2 は一方向に繊維が配列した補強繊維基材の場合に説明した方法と同じ方法で測定するが、織物の場合はシート状補強繊維基材の外郭と厚み線とは一致しない (図 2 参照)。

$$\text{樹脂含浸率} = b / t_2 \times 100 (\%) \quad (4)$$

第一の実施形態のプリプレグにおける樹脂含浸率は 35% 以上、95% 以下であるのが好ましい。樹脂含浸率が 35% 未満の場合には成形時に樹脂が未含浸部を埋め尽くすことができず、成形後に内部ボイドや表面のピンホールとして残ってしまう。樹脂含浸率が 40% 以上の場合には成形後に内部ボイドや表面のピンホールが残りにくくなるので好ましく、50% 以上は特に好ましい。また樹脂含浸率が 95% を越える場合には脱気回路が確保されず、これも内部ボイドや表面のピンホールが残ってしまう。樹脂含浸率が 90% 以下の場合には脱気回路がより確保され易くなるので好ましく、樹脂含浸率が 80% 以下の場合には更に好ましい。

また本発明のプリプレグはその片面は樹脂が一面に覆っていないなければならない。プリプレグは成形型に貼り付ける、あるいは、プリプレグを数プライ積層して使用するので、適度なタックがなければならない。本発明のプリプレグは片面一面を樹脂が覆っているので適度なタックを有し、取扱い性にも優れる。

また第一の実施形態のプリプレグにおけるシート状補強繊維基材の目付けは、 400 g/m^2 以上であることが好ましい。第一の実施形態のプリプレグは脱気回路を有しながら、尚且つ、成形中にシート状補強繊維基材の隅々にまで樹脂が移動し、完全に含浸して成形品内部のボイドや表面のピンホールを発生しないものである。シート状補強繊維基材がある程度厚いものに適している。目付け

でいうならば 400 g/m^2 以上のシート状補強繊維基材が適している。 600 g/m^2 以上であれば更に好ましく、 700 g/m^2 以上は特に好ましい。

また、第一の実施形態のプリプレグにおけるシート状補強繊維基材の厚みとしては $200 \mu\text{m}$ 以上であることが好ましい。第一の実施形態のプリプレグは、マトリックス樹脂の流動性が悪い場合でも、大気圧のみで内部にボイドのない良好な成形品が得られる。よって、シート状補強繊維基材が厚くても良好な成形品を得ることができ、逆に、厚いほうが本発明の効果は顕著に発揮される。特に、シート状補強繊維基材の厚みが $300 \mu\text{m}$ 以上である厚物の場合は更に顕著である。厚みはシート状補強繊維基材の単位面積あたりの質量を、構成する補強繊維の密度で割った値で求めることができる。

第一の実施形態のプリプレグのマトリックス樹脂が熱硬化性樹脂組成物である場合には、熱硬化性樹脂組成物中に、その熱硬化性樹脂組成物に溶解していない熱可塑性樹脂を含有していることが好ましい。この熱可塑性樹脂は短繊維であることが好ましく、その長さは $1 \sim 50 \text{ mm}$ であることが好ましい。またその繊度は 300 テックス以下であることが好ましい。

第一の実施形態のプリプレグを積層して成形する時に、成形中に熱硬化性樹脂組成物のうち、熱可塑性樹脂からなる短繊維は、シート状補強繊維基材を構成する補強繊維により濾過され、積層された各シート状補強繊維基材の表面、すなわち積層体の層間に配置される。そして層間剥離強度を著しく向上させ、優れた層間補強効果を発現するものである。

この層間補強効果を効率よく発現するためには、熱可塑性樹脂は繊維状であることが好ましい。短繊維に替えて他の形状、例えば微粒子状の場合には熱硬化性樹脂が成形中に効率よくシート状補強繊維基材によって濾過されず、シート状補強繊維基材に含浸する際に熱硬化性樹脂と共に内部に移動してしまうため、効率よく層間を補強することができないことがある。

したがって、熱可塑性樹脂は短繊維状であることが好ましい。更にはその長さが $1 \sim 50 \text{ mm}$ であることが好ましい。これは短繊維の長さが 1 mm 未満の場合には微粒子の場合と同様に、シート状補強繊維基材の内部に入り込んでしまうことがあり、有効に層間の耐剥離性を向上させ得なくなるので好ましくない。よっ

て、ある程度の大きさが必要であることから長さが3 mm以上の場合には更に好ましい。逆に長さが50 mmを超える場合には、長すぎるため熱硬化性樹脂組成物の調製が著しく困難となり、又、熱硬化性樹脂中に均一に分散させることも困難となることから、結果的として層間補強が不均一となってしまうので好ましくない。長さが30 mm以下の場合には更に好ましい。

また熱可塑性樹脂が短繊維の場合には、その繊維度が300テックス以下であることが好ましい。熱可塑性樹脂からなる短繊維の形態としては一本の単繊維からなるフィラメントでも良いし、複数本の単繊維からなるマルチフィラメントでも良い。繊維度が300テックスを超えると層間に集まった短繊維が形成する層が厚くなるため、短繊維がシート状補強繊維基材の補強繊維に干渉して補強繊維が目曲がりを起こす恐れがあるので、成形して得られる複合材料の機械強度の低下させたりするので好ましくない。繊維度が100テックス以下は更に好ましく、50テックス以下は特に好ましい。繊維度は、細い分には特に制限はないが、1テックス以上であれば十分効果が得られる。

熱可塑性樹脂としては、例えばポリアラミド、ポリエステル、ポリアセタール、ポリカーボネート、ポリフェニレンオキシド、ポリフェニレンスルフィド、ポリアリレート、ポリイミド、ポリエーテルイミド、ポリスルホン、ポリアミド、ポリアミドイミド、ポリエーテルエーテルケトン、等が例示できる。又、熱可塑性樹脂ではなく、エラストマーも好適に使用できる。エラストマーとしてはブチルゴム、イソプレンゴム、ニトリルゴム、シリコンゴム、等の合成ゴムやラテックスなどの天然ゴム、等が例示できる。

熱可塑性樹脂の熱硬化性樹脂組成物中の含有量は、熱硬化性樹脂組成物100質量部に対して1～100質量部が好ましい。熱可塑性樹脂の含有量が1質量部未満の場合には、FRPの層間耐剥離性の向上効果が乏しくなるので好ましくない。5質量部以上は更に好ましく、10質量部以上は特に好ましい。逆に100質量部を超える場合には、熱可塑性樹脂の割合が多すぎてマトリックス樹脂の、シート状補強繊維基材への含浸性が悪くなったり、シート状補強繊維基材に対してマトリックス樹脂の割合が多くなったりし、FRPの機械強度が低下してしまうので好ましくない。

第一の実施形態のプリプレグを製造する方法としては特に制限はないが、補強繊維からなるシート状補強繊維基材の片側面からホットメルト法により樹脂を供給し、加熱及び加圧して樹脂を反対面付近まで移動させてプリプレグを製造する方法が好ましい。その際に、加熱する温度、加圧する圧力を調節して樹脂の移動量、移動具合を調整し、樹脂含浸率を35%以上、95%以下に調節する。ホットメルト法とは溶剤を含まず、樹脂の温度を上げることにより樹脂の粘度を下げて基材に樹脂を含浸させるプリプレグの製造方法であるが、ホットメルト法でプリプレグを製造する方法としては、通常はシート状補強繊維基材の表裏面から樹脂を供給するダブルフィルム法が、含浸の面などから好ましく用いられている。しかしながら、第一の実施形態では、プリプレグの片面は、脱気回路を形成するためには含浸していないことが必要なため、ダブルフィルム法は、第一の実施形態のプリプレグを製造する方法として好ましくない。前述の通り、シート状補強繊維基材の片面から樹脂を供給するシングルフィルム法が好ましい。

第一の実施形態のプリプレグのマトリックス樹脂が熱硬化性樹脂組成物であり、その熱硬化性樹脂組成物に溶解していない熱可塑性樹脂を含有している場合には、熱硬化性樹脂組成物を混合、調製する段階で熱可塑性樹脂を混合し、それをフィルム化してシート状補強繊維基材に含浸させる方法が好ましい。

本発明の第二の実施形態は、シート状補強繊維基材とマトリックス樹脂とからなるプリプレグであって、マトリックス樹脂がシート状補強繊維基材の両表面上に存在し、かつシート状補強繊維基材の内部にマトリックス樹脂で含浸されていない部分が連続しているプリプレグである。

第二の実施形態のプリプレグに用いられるシート状補強繊維基材を構成する補強繊維としては、特に制限はなく、炭素繊維、黒鉛繊維、アラミド繊維、炭化ケイ素繊維、アルミナ繊維、ボロン繊維、高強度ポリエチレン繊維、PBO繊維、ガラス繊維、などが例示でき、又、これらを単独でも数種類を組み合わせ用いても良い。中でも炭素繊維は比強度、非弾性率に優れるため、又、ガラス繊維はコストパフォーマンスに優れるためこれらの補強繊維が好適に用いられる。

第二の実施形態のプリプレグで用いるシート状補強繊維基材の形態も特に制限はなく、一方向に引き揃えられた一方向材、織物、編物、組物、一方向若しくは

多方向に積層されたマルチファブリックをステッチングしたようなステッチングシート、短繊維からなるマット材や不織布のような形態のいずれでもよいが、織物、ステッチングシート、マット材、又は不織布が、シート状補強繊維基材自身の安定性に優れ、本発明のFRP成形用中間材料の取扱い性が優れるために、シート状補強繊維基材の形態としては好ましい。

第二の実施形態のプリプレグにおいては、シート状補強繊維基材の内部にマトリックス樹脂が含浸されていない部分が連続的に存在していなければならない。第二の実施形態においては、含浸されていない部分が脱気回路となり、この脱気回路の存在により、成形後のFRPには内部にボイドや表面にピンホール等が発生することがなくなる。しかし、この脱気回路がマトリックス樹脂で分断されていると、マトリックス樹脂で囲まれたエアが非常に抜けづらくなるため、ボイドやピンホール等の発生の原因となり得る。

シート状補強繊維基材の内部にマトリックス樹脂が含浸されていない部分が連続的に存在しているか否かは以下のようにして判断する。まず、プリプレグの長手方向に対し直角にカットする。カットの際はNTカッターなどを用いて一気にカットする。何度もなぞったりするとカット面が乱れるので好ましくない。カットした面の幅方向に対する両端10%をカットして切り落とす。残った幅方向に対して80%の部分に対し、全面を観察し内部にマトリックス樹脂が含浸されていない部分が連続していることを確認する。この際、ルーペなどを用いて観察することが好ましい。

図3は、マトリックス樹脂1が含浸されたマトリックス樹脂含浸層31とマトリックス樹脂未含浸層32とからなるシート状補強繊維基材のプリプレグ30である。マトリックス樹脂1が含浸されたとき、マトリックス樹脂未含浸層32が連続している例である。

一方、図5は、マトリックス樹脂1が含浸されたマトリックス樹脂含浸層51とマトリックス樹脂未含浸層52とからなるシート状補強繊維基材のプリプレグ50である。マトリックス樹脂1が含浸されたとき、マトリックス樹脂未含浸層52が不連続である例である。

また第二の実施形態のプリプレグに用いられるマトリックス樹脂としても特に

制限はなく、熱硬化性樹脂や熱可塑性樹脂を用いることができるが、プリプレグとしてのタックやドレープなどの取扱い性、成形性からは熱硬化性樹脂が好適に用いられる。熱硬化性樹脂としては、エポキシ樹脂、フェノール樹脂、ビニルエステル樹脂、不飽和ポリエステル樹脂、ビスマレイミド樹脂、BT樹脂、シアネートエステル樹脂、ベンゾオキサジン樹脂、等が例示できるが、取扱い性、硬化物物性からエポキシ樹脂、ビスマレイミド樹脂、BT樹脂、シアネートエステル樹脂が好ましく用いられ、中でもエポキシ樹脂は特に好適に用いられる。

また、第二の実施形態のプリプレグにおけるシート状補強繊維基材の目付けは、 400 g/m^2 以上であることが好ましい。第二の実施形態のプリプレグは脱気回路を有しながら、尚且つ、成形中に補強繊維基材の隅々にまで樹脂が移動し、完全に含浸して成形品内部のボイドや表面のピンホールを発生しないものである。シート状補強繊維基材がある程度厚いものに適している。目付けでいうならば 200 g/m^2 以上のシート状補強繊維基材が適している。 600 g/m^2 以上であれば更に好ましく、 700 g/m^2 以上は特に好ましい。

また、第二の実施形態のプリプレグにおけるシート状補強繊維基材の厚みとしては $200\text{ }\mu\text{m}$ 以上であることが好ましい。第二の実施形態のプリプレグは、マトリックス樹脂の流動性が悪い場合でも、大気圧のみで内部にボイドのない良好な成形品が得られる。よって、シート状補強繊維基材が厚くても良好な成形品を得ることができ、逆に、厚いほうが本発明の効果は顕著に発揮される。特に、シート状補強繊維基材の厚みが $300\text{ }\mu\text{m}$ 以上である厚物の場合は更に顕著である。厚みはシート状補強繊維基材の単位面積あたりの質量を、構成する補強繊維の密度で割った値で求めることができる。

第二の実施形態のプリプレグのマトリックス樹脂が熱硬化性樹脂組成物である場合には、熱硬化性樹脂組成物中に、その熱硬化性樹脂組成物に溶解していない熱可塑性樹脂を含有していることが好ましい。この熱可塑性樹脂は短繊維であることが好ましく、その長さは $1\sim 50\text{ mm}$ であることが好ましい。またその繊維度は 300 テックス以下であることが好ましい。

第二の実施形態のプリプレグを積層して成形する時に、成形中に熱硬化性樹脂組成物のうち、熱可塑性樹脂からなる短繊維は、シート状補強繊維基材を構成す

る補強繊維により濾過され、積層された各シート状補強繊維基材の表面、すなわち積層体の層間に配置される。そして層間剥離強度を著しく向上させ、優れた層間補強効果を発現するものである。

この層間補強効果を効率よく発現するためには、繊維状であることが好ましい。熱可塑性樹脂からなる短繊維に替えて他の形状、例えば微粒子状の場合には熱硬化性樹脂が成形中に効率よくシート状補強繊維基材によって濾過されず、シート状補強繊維基材に含浸する際に熱硬化性樹脂と共に内部に移動してしまうため、効率よく層間を補強することができないことがある。

したがって、熱可塑性樹脂からなる短繊維であることが好ましい。更にはその長さが1～50mmであることが好ましい。これは短繊維の長さが1mm未満の場合には微粒子の場合と同様にシート状補強繊維基材の内部に入り込んでしまうことがあり、有効に層間の耐剥離性を向上させ得なくなるので好ましくない。よって、ある程度の大きさが必要であることから長さが3mm以上の場合には更に好ましい。逆に長さが50mmを超える場合には、長すぎるため熱硬化性樹脂組成物の調製が著しく困難となり、又、熱硬化性樹脂中に均一に分散させることも困難となることから、結果的として層間補強が不均一となってしまうので好ましくない。長さが30mm以下の場合には更に好ましい。

また、熱可塑性樹脂が短繊維の場合には、その単繊維繊度が300テックス以下であることが好ましい。熱可塑性樹脂からなる短繊維の形態としては、一本の単繊維からなるフィラメントでも良いし、複数本の単繊維からなるからなるマルチフィラメントでも良い。繊度が300テックスを超えると、層間に集まった短繊維が形成する層が厚くなるため、短繊維がシート状補強繊維基材の補強繊維に干渉して補強繊維が目曲がりを起こす恐れがあるので、成形して得られる複合材料の機械強度の低下させたりするので好ましくない。単繊維繊度が100テックス以下は更に好ましく、50テックス以下は特に好ましい。単繊維繊度は、細い分には特に制限はないが、1テックス以上であれば十分効果が得られる。

熱可塑性樹脂としては、例えば、ポリアラミド、ポリエステル、ポリアセタール、ポリカーボネート、ポリフェニレンオキシド、ポリフェニレンスルフィド、ポリアリレート、ポリイミド、ポリエーテルイミド、ポリスルホン、ポリアミド、

ポリアミドイミド、ポリエーテルエーテルケトン、等が例示できる。又、熱可塑性樹脂ではなく、エラストマーも好適に使用できる。エラストマーとしてはブチルゴム、イソプレンゴム、ニトリルゴム、シリコンゴム、等の合成ゴムやラテックスなどの天然ゴム、等が例示できる。

熱可塑性樹脂の熱硬化性樹脂組成物中の含有量は、熱硬化性樹脂組成物 100 質量部に対して 1 ~ 100 質量部が好ましい。熱可塑性樹脂の含有量が 1 質量部未満の場合には、FRP の層間耐剥離性の向上効果が乏しくなるので好ましくない。5 質量部以上は更に好ましく、10 質量部以上は特に好ましい。逆に 100 質量部を超える場合には、熱可塑性樹脂の割合が多すぎてマトリックス樹脂の、シート状補強繊維基材への含浸性が悪くなったり、シート状補強繊維基材に対してマトリックス樹脂の割合が多くなったりし、FRP の機械強度が低下してしまうので好ましくない。

第二の実施形態のプリプレグで用いられるマトリックス樹脂が熱硬化性樹脂組成物の場合、この硬化性樹脂組成物は 90℃、2 時間の条件下で硬化することが好ましく、80℃、2 時間の条件下で硬化することは更に好ましい。第二の実施形態のプリプレグは、マトリックス樹脂である硬化性樹脂組成物の流動性が悪い場合でも、大気圧のみで内部にボイドのない良好な成形品が得られるので、熱硬化性樹脂組成物が比較的低温で硬化する場合に適している。

一方、一般にプリプレグは室温での取扱い性が良好でなければならない。取扱い性の大きな要素としてはタック（べたつき具合）とドレープ性（柔軟性）であるが、タックとドレープ性を適正化するためにはマトリックス樹脂である硬化性樹脂組成物がある粘度範囲になければならない。熱硬化性樹脂組成物の粘度が低すぎるとタックが強すぎて非常に取扱いにくいものとなるし、又粘度が高すぎてもタックが弱すぎたり、ドレープ性がなくなったりしてこれも取扱いづらくなる。このように、プリプレグとして良好な取扱い性を発現するためには、熱硬化性樹脂組成物が適切な粘度範囲になければならない。従って、より低温で硬化するということは、それだけ熱硬化性樹脂組成物がより高粘度のうちに硬化するということなので、流動性があまりなくても良好な成形品が得られる、第二の実施形態のプリプレグの熱硬化性樹脂組成物としては適している。

熱硬化性樹脂組成物が 90℃、2 時間の条件で硬化するか否かは次のようにして判断する。熱硬化性樹脂組成物のみ、あるいは熱硬化性樹脂組成物をシート状補強繊維基材に含浸した状態で実際にオーブンを用いて 90℃、2 時間の条件で成形する。得られた硬化物が外観上明らかに硬化していれば 90℃、2 時間の条件で硬化するとみなす。また、80℃、2 時間の条件で硬化するか否かについても同様である。硬化しているかどうかの判断が難しい場合は、成形体の T_g を測定し、その T_g が 30℃ 以上であった場合、硬化していると判断する。

一般にプリプレグなどの FRP 成形用中間材料を製造する際、シート状補強繊維基材にマトリックス樹脂を含浸する方法として、離型紙やポリオレフィンフィルム等の上に薄く塗布した熱硬化性樹脂組成物を、補強繊維基材上に供給して含浸する方法がある。その中でも、補強繊維基材の片側のみから供給して含浸するシングルフィルム法と、両側から供給して含浸するダブルフィルム法に大別される。第二の実施形態においては、ダブルフィルム法で供給するのが非常に好ましい。なぜなら、第二の実施形態では、低温で硬化する硬化性樹脂組成物、すなわち、流動性が比較的小さい熱硬化性樹脂組成物を用いることを想定しているためである。図 3 及び図 4 には、同じ厚みのシート状補強繊維基材に同じ樹脂量をそれぞれダブルフィルム法及びシングルフィルム法で供給した場合の模式図を示した。

図 3 は、シート状補強繊維基材の両側からマトリックス樹脂 1 を含浸させたとき、マトリックス樹脂含浸層 31 とマトリックス樹脂未含浸層 32 とを有するように構成されたプリプレグ 30 である。

図 4 は、シート状補強繊維基材の片側からマトリックス樹脂 1 を含浸させたとき、マトリックス樹脂含浸層 41 とマトリックス樹脂未含浸層 42 とを有するように構成されたプリプレグ 40 である。

図 3 及び図 4 から明らかなように、第二の実施形態のプリプレグをシングルフィルム法およびダブルフィルム法でそれぞれ製造した場合に、ダブルフィルム法で製造したプリプレグの方がシングルフィルム法で製造したプリプレグよりも未含浸層 42 が広がる傾向にある。そのため、ダブルフィルム法を用いた方が、シングルフィルム法を用いた場合よりも、脱気回路を満たすために必要な成形中

の硬化性樹脂組成物の移動量が少なくすすむので、完全に硬化する前に脱気回路を満たしやすいので好ましい。

なお、シート状補強繊維基材にマトリックス樹脂を供給する際には、加熱せず室温で貼り付けるのが好ましいが、室温でのマトリックス樹脂の粘度が高すぎる場合は多少加熱して流動性を上げてても良い。しかしその場合でも、後述するように内部に連続したマトリックス樹脂が含浸されていない部分を残すために40℃以下、より好ましくは30℃以下で加熱することが好ましい。

第二の実施形態のプリプレグのマトリックス樹脂が熱硬化性樹脂組成物であり、その熱硬化性樹脂組成物に溶解していない熱可塑性樹脂を含有している場合には、熱硬化性樹脂組成物を混合、調製する段階で熱可塑性樹脂を混合し、それをフィルム化してシート状補強繊維基材に含浸させる方法が好ましい。

本発明の第三の実施形態のプリプレグは、補強繊維織物にマトリックス樹脂を含浸してなるプリプレグであって、少なくとも片側表面が、表面にマトリックス樹脂が存在する樹脂含浸部分（島部）と、表面にマトリックス樹脂が存在しない繊維部分（海部）とからなる海島状となっており、海島状になっている面の、樹脂の表面被覆率が3%以上80%以下、下記式（5）で表される島部の織り目占有率が40%以上であるプリプレグ。

$$\text{島部の織り目占有率 (\%)} = (T/Y) \times 100 \cdots \cdots (5)$$

（T：織り目を被覆している島部の数、Y：海島状になっている面側にある補強繊維織物の織り目の数）

第三の実施形態のプリプレグは、補強繊維織物にマトリックス樹脂を含浸してなるプリプレグである。織物を形成する補強繊維としては、炭素繊維、ガラス繊維、アラミド繊維、ボロン繊維、金属繊維、PBO繊維、高強度ポリエチレン繊維等を用いることが可能であるが、中でも、炭素繊維が成形後の機械的特性が良好でありかつ軽量であることから特に好適に用いられる。また、織物の形態は、平織、綾織、朱子織、一方向に引き揃えた長繊維をステッチングしたステッチングシート、簾織等があげられる。さらに、経糸と緯糸で異なる繊維を用いても差し支えない。

また、第三の実施形態で用いられる補強繊維織物は、その繊維目付が1500

g/m^2 以下のものが好適に用いられる。繊維目付けが $1500\text{ g}/\text{m}^2$ を超えると補強繊維の密度が高すぎて機械物性に優れたものを得るものが難しくなる。更に好ましくは $1000\text{ g}/\text{m}^2$ 以下であることが好ましい。繊維目付の下限については、特に限定されないが、 $50\text{ g}/\text{m}^2$ 以上、さらには $75\text{ g}/\text{m}^2$ 以上であることが好ましい。 $50\text{ g}/\text{m}^2$ 未満であると、大型のFRPを得る場合に、積層するプリプレグの枚数を増やす必要が出てくるので、コスト増加につながる恐れがある。

第三の実施形態のプリプレグに用いることのできるマトリックス樹脂の種類は、特に限定されず、エポキシ樹脂、ポリエステル樹脂、ビニルエステル樹脂、フェノール樹脂、マレイミド樹脂、ポリイミド樹脂、シアン酸エステルとビスマレイミド樹脂を組み合わせたBT樹脂などの熱硬化性樹脂やアクリル樹脂やポリエーテルエーテルケトンなどの熱可塑性樹脂が挙げられる。特に、マトリックス樹脂は得られるFRPの強度向上につながる所以好ましく、中でもエポキシ樹脂は、補強繊維との接着性に優れることによって、得られるFRPの機械物性が向上するため、特に好適な例として挙げられる。

エポキシ樹脂としては、例えば2官能樹脂であるビスフェノールA型エポキシ樹脂、ビスフェノールF型エポキシ樹脂、ビスフェノールS型エポキシ樹脂、ビスフェニル型エポキシ樹脂、ナフタレン型エポキシ樹脂、ジシクロペンタジエン型エポキシ樹脂、フルオレン型エポキシ樹脂あるいはこれらを用いた変性樹脂や、3官能以上の多官能性エポキシ樹脂であるフェノールノボラック型エポキシ樹脂、クレゾール型エポキシ樹脂、テトラグリシジルジアミノジフェニルメタン、トリグリシジルアミノフェノール、テトラグリシジルアミンのようなグリシジルアミン型エポキシ樹脂、テトラキス（グリシジルオキシフェニル）エタンやトリス（グリシジルオキシメタン）のようなグリシジルエーテル型エポキシ樹脂、あるいはこれらを用いた変性樹脂およびこれら樹脂を少なくとも1種類以上を組み合わせることでマトリックス樹脂として適用しても構わない。

またこれらエポキシ樹脂組成物にジフェニルメタン、ジアミノジフェニルスルホン、脂肪族アミン、イミダゾール誘導体、ジシアングジアミド、テトラメチルグアニジン、チオ尿素付加アミン、カルボン酸ヒドラジド、カルボン酸アミド、ポ

リフェノール化合物、ポリメルカプタン、三フッ化硼素エチルアミン錯体等の硬化剤、あるいはエポキシ樹脂と前記硬化剤一部を予備反応させた物を樹脂組成物に配合することもできる。さらに、3-(3,4-ジクロロフェニル)-1,1,ジメチル尿素やフェニルジメチルウレア等の硬化触媒も配合すると硬化時間が短くなり、成形時間を短縮できる。

さらに、第三の実施形態におけるマトリックス樹脂が熱硬化性樹脂組成物であるときには、この熱硬化性樹脂組成物は、最低粘度が1000ポイズ以下であることが好ましい。最低粘度が1000ポイズを超えるような粘度の高い熱硬化性樹脂組成物を用いると、熱硬化性樹脂組成物の流動性が悪くなる。第三の実施形態のプリプレグは、成形時に役目を果たした脱気回路に熱硬化性樹脂組成物が充填されていくが、熱硬化性樹脂組成物の流動性が悪いと充填が完了する前に、成形が終了してしまい、残った脱気回路がボイドとなる恐れがある。その対策としては、樹脂目付を増やさねばならず、コストがかかるので好ましくない。よって、最低粘度は小さい方がよく、特に500ポイズ以下であることが好ましい。

なお、第三の実施形態における最低粘度とは、熱硬化性樹脂を室温から昇温速度を5℃/分で昇温したとき、熱硬化性樹脂の粘度が最も低くなる点の粘度を指す。熱硬化性樹脂組成物の最低粘度は、室温付近から5℃/分で昇温中の熱硬化性樹脂組成物の動的粘弾性を測定することにより求めることができる。

第三の実施形態のプリプレグは、少なくとも片側表面が、表面に樹脂組成物が存在する樹脂含浸部分（島部）と、表面に樹脂組成物が存在しない繊維部分（海部）とからなる海島状となっており、海島状になっている面の樹脂の表面被覆率が3%以上80%以下であることを特徴としている。

まず、海島状について図面を用いて説明する。図6は平織の補強繊維織物に片面が海島状となるように樹脂組成物を含浸した、第三の実施形態のプリプレグの模式図である。補強繊維で製織された織物60の表面は、島部61と海部62から構成されている。島部61のうち、織り目64に単独で存在しているものを島部61a、隣接する島部とつながったものを島部61bとした。そして、このように、島部61が表面上に点在することで、プリプレグの成形時に海部62が脱気回路となる。隣接する織り目64の間を距離63とする。

第三の実施形態のプリプレグは、海島状になっている面の表面被覆率が3%以上80%以下あることが必要である。ここで、表面被覆率とは、プリプレグの海島状になっている面の表面積に対する島部61の面積の割合を指す。

表面被覆率が3%未満であると、特にプリプレグの海島状になっている面のタックが弱すぎるため、プリプレグの取扱い性が悪くなる。一方、80%を越えると、プリプレグの脱気回路がほとんど閉塞するため、ボイドやピンホールの原因となる。タックと脱気回路の大きさとのバランスを考慮すると、表面被覆率は5%以上が好ましく、60%以下が特に好ましい。

また、第三の実施形態のプリプレグは、海島状になっている面の、下記式(6)で表される島部61の織り目占有率が40%以上である。

$$\text{島部の織り目占有率 (\%)} = (T/Y) \times 100 \cdots \cdots (6)$$

ここで、Tは織り目を被覆している島部の数、Yは海島状になっている面側にある補強繊維織物の織り目の数である。なお、第三の実施形態における織り目64とは、たて糸端部と緯糸端部の交点を指す。

例えば、図6では、補強繊維織物の織り目64を被覆している島部61は11個、すなわち $T=11$ である。一方、この図では、 $Y=15$ であるから、この場合の島部の織り目占有率は、 $(11/15) \times 100 = 73\%$ である。

一方、図7は、島部61bの数が多い場合の織物60の表面を表したものである。図7における島部61の織り目占有率は、 $T=3$ 、 $Y=15$ であるから $(3/15) \times 100 = 20\%$ である。

なお、本発明では織り目を被覆している島部の数Tを計測する場合、強化繊維織物の織り目を被覆していない樹脂含浸部分65はその数に含めない。

このように、樹脂の表面被覆率が3%以上80%以下である場合に、島部61の織り目占有率が40%未満となると、図7のように、海島状になっている面に、海部62が島部61に取り囲まれている部分が存在する確率が高くなる。この場合、成形時に脱気回路を通して表面に出てきた空気が行き場を失って、ピンホールとなって残る恐れがあるため好ましくない。

なお、両面が海島状となっている場合、表面被覆率は両面ともに3%以上80%以下であることが必要であり、島部61の織り目占有率は、両面ともに4

0%以上であることが好ましい。

第三の実施形態のプリプレグを製造する方法は、樹脂担持シートに樹脂組成物を塗布し、この樹脂担持シート上に塗布したマトリックス樹脂を補強繊維織物の一方の面に貼り、次に、補強繊維織物の他方の面に異物の付着等を防止する保護用のフィルムを貼った後、加熱および／または加圧してマトリックス樹脂を補強繊維織物に含浸し、保護フィルム側の補強繊維織物表面を表面にマトリックス樹脂が存在する樹脂含浸部分（島部）と、表面に樹脂組成物が存在しない繊維部分（海部）とからなる海島状とするプリプレグとする方法が、生産性等を考慮する上で最も好ましい。

このときの加熱条件は使用するマトリックス樹脂の粘度が5000ポイズ以下となる温度、加圧条件を線圧で49～780kPaであれば特に好ましく、適度な脱気回路を有するプリプレグが製造できる。エポキシ樹脂組成物の場合、粘度が5000ポイズ以下となる温度は40℃～80℃である。

第三の実施形態のプリプレグの製造方法で用いる保護フィルムとしては、マトリックス樹脂と剥離性良好なものが好ましく、この例として表面をシリコーン処理した離型紙やポリエチレンフィルムなどが挙げられる。

また、樹脂担持シートとしても、離型紙やポリオレフィン等からなる樹脂フィルムを用いることができる。さらに、マトリックス樹脂を塗布する場合に、凹凸面を有する樹脂担持シートを用い、この樹脂担持シートにマトリックス樹脂を塗布し、この樹脂担持シートのマトリックス樹脂塗布面と補強繊維織物を貼り付けて、樹脂担持シートの凸部に塗布したマトリックス樹脂のみを補強繊維織物に転写し含浸して海島状とする方法とする方法も好ましく用いることができる。

この方法で、第三の実施形態のプリプレグを製造すると、マトリックス樹脂は、主に補強繊維織物の織り目からプリプレグ内部に含浸し、反対側（保護フィルム側）の織り目からしみ出して表面付近の補強繊維に含浸される。このため、この方法では、織り目部分を被覆していない島部はほとんどない。

また、上記方法以外に、補強繊維織物の海島状とする面に直接マトリックス樹脂を均一もしくは不均一に塗布する、または樹脂担持シートを貼り付けることにより含浸することも可能であるが、この場合も前述したように、マトリックス樹脂

脂は、織物の織り目を通して反対側の面に向けて含浸するので、含浸後、ほとんど全てのマトリックス樹脂は、織り目を被覆している島部と連なっている。

ただ、この方法でも製造はできるが、表面被覆率および島部の織り目占有率を好ましい値とするための含浸条件（温度および圧力）の調整に熟練を要する。

よって、第三の実施形態のプリプレグをいかなる方法で製造しても、含浸時にマトリックス樹脂は、織り目をとって織物表面から内部に染み込み、また反対側表面織り目からしみ出して含浸するため、織り目を含浸していない島部はほばないと考えてよい。

第四の実施形態は、マトリックス樹脂及び補強繊維とからなるプリプレグの少なくとも片面に、熱硬化性樹脂組成物を実質的に含浸していない基材が貼り合わされ、前記プリプレグの厚み（A）と、基材の厚み（B）との比（B）／（A）が0.1以上2.5以下であるFRP成形用中間材料である。

（マトリックス樹脂）

第四の実施形態に用いられるマトリックス樹脂としては、特に制限はないが、プリプレグとしてのタックやドレープなどの取扱い性、成形性からは熱硬化性樹脂組成物が好適に用いられる。熱硬化性樹脂組成物の主成分となる熱硬化性樹脂としては、エポキシ樹脂、フェノール樹脂、ビスマレイミド樹脂、BT樹脂、シアネートエステル樹脂、ベンゾオキサジン樹脂などが例示できるが、中でもエポキシ樹脂は、補強繊維との接着性に優れるため、得られるFRPの機械特性に優れるために好ましい。又フェノール樹脂は難燃性に優れているばかりでなく、ラッカー方式のプリプレグ調製方法に特に適したマトリックス樹脂であるため、好適に用いることができる。

（補強繊維）

第四の実施形態に用いられるプリプレグを構成する補強繊維としては特に制限はなく、その素材としてはガラス繊維、炭素繊維、アラミド繊維、ボロン繊維、PBO繊維など、高強度・高弾性である補強繊維すべてが使用可能であるが、中でもガラス繊維や炭素繊維が素材である補強繊維は、弾性率と強度のバランスに優れ、得られるFRPが機械的性能に優れるために好適に用いられる。

（プリプレグの製造方法）

また、第四の実施形態に用いられるプリプレグの製造方法としては、上述のホットメルト方式でも良いが、ラッカー方式で製造したプリプレグを用いた場合でも、オープン成形で内部ボイドや表面のピンホールのない成形品が得られるので、特にラッカー方式で製造されたプリプレグを用いると本発明の効果が顕著に得られる。

ラッカー方式とは、溶剤で希釈された熱硬化性樹脂組成物を補強繊維に含浸後脱溶剤するプリプレグの製造方法である。溶液を補強繊維に含浸する方法としては、補強繊維を熱硬化性樹脂組成物溶液中に浸漬させる、若しくは、ローラーに溶液を付着させてそれを補強繊維に転写させる、等が挙げられるが、補強繊維を溶液中に浸漬させて含浸する方法が、補強繊維への熱硬化性樹脂組成物溶液の含浸性が優れる点で好ましい。また、脱溶剤するには、温風又は熱風乾燥、減圧乾燥する方法等が挙げられるが、温風乾燥を用いることが、生産性の点で好ましい。

(プリプレグと基材)

本発明のFRP成形用中間材料は、上記プリプレグの少なくとも片面に熱硬化性樹脂組成物を含浸していない基材を貼り合わせてなるものである。この基材が脱気回路としてはたらくことにより、成形中に内部の空気だまりを脱気することが容易となるので、成形品中のボイドや成形品表面のピンホールの発生を防ぐ役割を果たす。基材をプリプレグの両面に貼ると脱気回路が片面のみに貼るよりも大きくなるので好ましい場合もあるが、両面にタックがなくなってしまうので作業性に劣るケースがありうるため、基材は片面のみに貼り付け、もう一方の面はプリプレグのままとし、タックを維持した状態である方が好ましい場合が多い。

第四の実施形態のFRP成形用中間材料は、上述のように基材が成形中に脱気回路として働き、成形物中のエアを成形物の外に導き出す経路となる。しかしながら、一方で、成形後は補強繊維に含浸させたマトリックス樹脂が成形中に基材にも含浸して一体化し、ボイドやピンホールのない成形物が得られなければならない。よって、基材は脱気回路として十分な空隙量を有しつつその空隙を成形中にマトリックス樹脂が完全に含浸し得る空隙量でなければならない。従って、第四の実施形態において用いるプリプレグに対応した基材の空隙量とすることがポイントとなるが、検討の結果、プリプレグと基材との厚みの比を制御することに

より好ましい空隙量となることがわかった。具体的には、プリプレグの厚み (A) と基材の厚み (B) の比 $(B) / (A)$ が 0.1 以上、2.5 以下である必要がある。上述のように、基材は脱気回路として十分な空隙を有し、かつその空隙は成形中にマトリックス樹脂が完全に含浸し得る大きさでなければならない。従って本発明において下限値が 0.15 以上であるときは更に好ましく、0.2 以上である場合には特に好ましい。しかし、0.1 未満のときは脱気回路として十分な空隙が基材内に確保できずに成形後に空気が残ることがある。又、上限値が 1.5 以下の場合には更に好ましく、1.1 以下の場合には特に好ましいが、2.5 を大きく超えるときは成形中に完全にマトリックス樹脂が含浸しきらずに成形後に空気が残る。

(プリプレグ及び基材の厚みの測定)

ここで、プリプレグの厚み (A)、及び基材の厚み (B) はノギスで測定した値を用いる。ただし、測定時にノギスがプリプレグや基材を押さえつけて厚みが増減しないように注意しなければならない。特に基材について、測定時に押さえつけて厚みの測定誤差が大きくなる懸念のあるときは、基材の断面の写真を撮り、拡大して誤差が無いことを確認しながら測定する方法が好ましい。さらに、基材をプリプレグの両面に貼り合わせる場合は、各面に貼り合わせる基材のそれぞれの厚みの和を (B) とする。

(基材の構成)

基材を構成する素材としては、例えば繊維状熱可塑性樹脂や補強繊維を挙げることができる。繊維状熱可塑性樹脂を用いる場合には、本発明の FRP 成形用中間材料を積層したときに層間補強の効果が得られるので好ましい。このような素材の例としては、ナイロン、ポリエステル、ポリエチレン、ポリプロピレン等が例示でき、又この場合素材の形状としては、脱気回路が確保できれば、ネットのようなものでも使用可能であり、ロッドや線材状の熱可塑性材料を一方向に引きそろえたものでもよく、さらにはこれらを角度を変えて積層したようなものでも良い。しかしながら、効率的な脱気回路を確保する上では熱可塑性樹脂が繊維状物よりなるのが最も好ましく、特に繊維状物よりなる織物、一方向材又は不織布などが挙げられ、中でも不織布は脱気回路の形成が容易であるので特に好ましい。

また、この基材の素材として、熱可塑性樹脂でない繊維、特に補強繊維も好適に用いることができる。基材の素材として補強繊維を用いる場合には、上述のプリプレグを構成する補強繊維と同じものでも良いし、異なるものでも良い。

基材の素材として、プリプレグを構成する補強繊維と同じものを用いる場合には、プリプレグを構成する補強繊維の配向角度に対し、基材を構成する補強繊維の配向角度が同じになるように貼り合わせても良いが、両者を異なる配向角度で貼り合わせた場合には、擬似等方積層などの際の積層工程での手間が省けるので好ましい。なお、擬似等方積層とは、 $[-45^\circ / 0^\circ / 45^\circ / 90^\circ]$ と積層するように、FRPの物性に異方性が生じないようにするために各層の配向角度をFRP全体として等方的に積層することである。

一方、基材を構成する補強繊維にプリプレグを構成する補強繊維とは異なる補強繊維を用いることもできる。この場合は、簡単にハイブリッドのFRPを製造することができるので好適である。例えばプリプレグを構成する補強繊維としてガラス繊維よりなる織物を用い、基材を構成する補強繊維として炭素繊維よりなる織物を用いたFRP成形用中間材料を用いて製造されたFRPは、ガラス／炭素繊維よりなるハイブリッドなFRPとなり、コストパフォーマンスを最良に設計することができる。尚、この場合も、基材を構成する補強繊維とプリプレグを構成する補強繊維との繊維の配向角度は、同じであっても異なっても良い。本発明のプリプレグ、またはFRP成形用中間材料を用いたFRPの成形

本発明のプリプレグ、またはFRP成形用中間材料を用いてFRPを製造する際には、真空バッグ成形法が最も好ましいが、オートクレーブを用いた成形やプレス成形法を用いてもかまわない。

本発明のFRPの製造方法においては、 150°C 以下の一次硬化温度で10分以上一次硬化したのち、さらに一次硬化温度以上の温度で硬化する方法が好ましい。特に、一次硬化を 100°C 以下行うことは、金型の代わりに樹脂製の型を用いることが出来ること、スチームのみによる加熱が出来ることから、コスト低減につながるので特に好ましい。

さらに、一次硬化終了後、脱型したのち、再び一次硬化温度以上の温度で硬化すると高温域での成形時間を更に短縮できるので好ましい。

本発明のプリプレグ、またはF R P成形用中間材料は成形中に脱気回路が形成され、ボイドが脱気回路を通じてF R P外へ導き出されるので、真空バッグ成形、オープン成形に非常に適している。

オープン成形に限らず、本発明のプリプレグ、またはF R P成形用中間材料を用いて成形する場合には、本発明のプリプレグ、またはF R P成形用中間材料を積層後、真空引きして、脱気回路を通じてプリプレグ、またはF R P成形用中間材料内のエアを十分に脱気してから昇温することが好ましい。具体的には、600 mmHg以下の真空度が好ましく、700 mmHg以下であれば更に好ましい。十分に脱気する前に昇温を開始すると、マトリックス樹脂の粘度が下がりすぎ、プリプレグ、またはF R P成形用中間材料中のエアが抜けきる前に脱気回路を塞いでしまうことがあるので好ましくない。また、成形途中で常圧に戻すと、一度脱気したエアが、プリプレグ、またはF R P成形用中間材料に戻る恐れがあるので、成形中は常に真空引きしていることが好ましい。

更に、本発明のプリプレグ、またはF R P成形用中間材料を用いてF R Pを成形する場合、硬化前の状態で、かつマトリックス樹脂の粘度が10000ポイズ以下の状態で1時間以上保持してから硬化させるのが好ましい。この間にマトリックス樹脂の移動が起こり内部のエアが成形品外部へ取り除かれ易くなる。5000ポイズ以下の状態で保持してから硬化させることは更に好ましく、又、その状態で2時間以上保持してから硬化させることが更に好ましい。

本発明のプリプレグ、またはF R P成形用中間材料を用いてF R Pを成形する方法としては、成形温度より20℃以上低い温度から成形温度までの昇温速度が1℃以下/分であることが好ましい。上記のように真空引きした後、真空状態を保持したまま昇温していくが、昇温途中で樹脂が一気に移動し始めると、真空状態、すなわち50 Torr以下の減圧状態で、わずかに残るエアを閉じ込めたまま硬化してしまい、層間ボイドや表面ピンホールが残ってしまう。

したがって、昇温過程での樹脂の移動速度を制限し、最後に残る僅かなエアも成形品から追い出すことが必要である。そのためには昇温速度を遅くすれば良いが、あまり低い温度ではマトリックス樹脂の粘度が高く、エアの移動が遅すぎて、マトリックス樹脂がシート状補強繊維基材の隅々にまで含浸するのに多大な時間を

要し、生産性の低下が問題となるおそれがある。

通常成形する温度付近で樹脂の粘度は最低となることから、成形温度より 20℃以上低い温度から昇温速度を 1℃以下にすると効果が高く好ましい。成形温度より 30℃以上低い温度から昇温速度を 1℃以下にすると更に好ましく、40℃以上低い温度からの場合は特に好ましい。又、昇温速度は 0.7℃以下/分は更に好ましく、0.5℃以下/分は特に好ましい。

また本発明のプリプレグ、またはFRP成形用中間材料を積層する際に、プリプレグ、またはFRP成形用中間材料の表裏面がはっきりと区別できる場合には、同じ側の面を同じ向きに積層する方が、脱気回路が確実に形成されるので好ましい。

実施例

以下の実施例 1～7 及び比較例 1～3 では、下記に示す樹脂成分を均一に混合したものをマトリックス樹脂として用いた。混合条件としては次の通りとした。DICY7とDCMU99を除く全ての成分を 100℃に設定したニーダーで均一に混合し、その後ニーダーの温度を 50℃に下げ、DICY7とDCMU99を加えて均一に混合した。

<マトリックス樹脂組成物>

エピコート 828 (ジャパンエポキシレジン(株)社製ビスフェノール A 型エポキシ樹脂) 40 質量部

エピコート 1001 (ジャパンエポキシレジン(株)社製ビスフェノール A 型エポキシ樹脂 (室温で固体)) 40 質量部

エピクロン N740 (大日本インキ化学工業(株)社製フェノールノボラック型エポキシ樹脂) 20 質量部

(ジャパンエポキシレジン(株)社製ビスフェノール A 型エポキシ樹脂 (室温で固体)) DICY7 (ジャパンエポキシレジン(株)社製ジシアングジアミド) 5 質量部

DCMU99 (保土ヶ谷化学(株)社製 3,4-ジクロロフェニル-N,N-ジメチウレア) 5 質量部

また、各実施例、比較例で用いた材料、評価の方法は下記のとおりである。

<熱可塑性樹脂からなる短繊維>

ナイロン12を熔融紡糸により短繊維繊維度が200テックスとなるよう紡糸し、長さ5mmにカットした短繊維を用意した。以下、単に短繊維という。

<衝撃後の圧縮強度>

衝撃後の圧縮強度の測定は、SACMA Recommended Method SRM2-88に準拠して2701b-in衝撃後の圧縮強度を測定した。

<T_gの測定方法>

レオメトリックス社製RDA-700、又は同等の性能を有する粘弾性スペクトロメーターで、0℃付近から、2℃/分の昇温速度で昇温して、試料の動的剛性率G'を測定する。得られた測定結果を図8に示すように、横軸に温度、縦軸にG'の対数を取ってグラフ化し、ガラス領域での接線L1、転移領域の接線L2をそれぞれ引き、その交点Cの温度をT_gとする（図8参照）。

<最低粘度>

レオメトリックス社製粘弾性測定装置（RDA200）を用い、昇温速度5℃/分、角速度10rad/secで室温（23℃）から150℃までの昇温粘度測定を実施した。その際に示す粘度のうち最も低いものを、その樹脂組成物の最低粘度とした。

<表面被覆率>

海島状となっているプリプレグ表面に、平滑かつ透明な厚み20μmのポリエチレンフィルムを、40℃、圧力1atmの金属製加圧加熱ロールで5m/minの速度で貼り付けた。その表面を200万画素以上のCCDカメラで撮影し、旭エンジニアリング株式会社製画像解析システム「高精細画像解析“IP1000”」を用いて熱硬化性樹脂がポリエチレンフィルムに貼り着き色調が変化した部位の面積を、熱硬化性樹脂により被覆された面積として、この値とプリプレグの全表面積との比から表面被覆率を求めた。

<島部の織り目占有率>

表面被覆率測定方法と同様に、プリプレグに、平滑かつ透明な厚み20μmのポリエチレンフィルムを、40℃、圧力1atmの金属製加圧加熱ロールで5

m/minの速度で貼り付け、10cm×10cmに裁断した後、そのポリエチレンフィルムを貼り付けたプリプレグ表面をCCDカメラで撮影し、上記画像解析システムを用いて熱硬化性樹脂がポリエチレンフィルムに貼り着き色調が変化した部位の個数（T：島部の数）を測定した。

その後、ポリエチレンフィルムを剥ぎ取り、プリプレグ表面をCCDカメラで撮影し、画像解析装置を用いて、海島状になっている面側にある補強繊維織物の織り目の数（Y）を測定し、式（1）から島部の織り目占有率を算出した。

<FRP外観評価（ピンホールの有無）>

後述する方法によって、製造した平板のFRPの表面にチョークを押しつけながら全面を擦ったのち、表面を乾いた布、等で軽く拭き取ることによりピンホール有無を顕在化させ、ピンホールの有無を評価した。

<FRPのボイドの有無>

ピンホールの有無を確認した平板のFRPの中心付近を、厚み方向に垂直に切断し、その断面を倍率20倍で写真撮影をした。その断面写真の観察によりボイドの有無を評価した。

<タック評価>

温度23℃湿度50%の環境下で厚み2mmの離型剤により処理した鉄板を、地面に対し垂直に立てたのち縦10cm×横10cmに切断したプリプレグを貼り付け、1分間放置後も剥がれず鉄板に貼り付いている物についてプリプレグ表面のタック良好と判断した。

（実施例1）

マトリックス樹脂組成物を離型紙に430g/m²の樹脂目付けで均一に塗工して樹脂フィルムを調製した。この樹脂フィルムを、三菱レイヨン社製炭素繊維クロスTRK510（繊維目付け646g/m²、2/2綾織）の下側面から供給し、炭素繊維クロスに樹脂を含浸させた。含浸の温度は60℃とし、圧力を調節してプリプレグを調製した。得られたプリプレグの樹脂含浸率を測定したところ90%であり、本発明のプリプレグであることを確認した。

次に、得られた本発明のプリプレグの、離型紙側の面をツール（ステンレス製の鋼板）側として0°で4プライ積層した。このとき、2層目以降は、離型紙側

の面とその反対側の面とが合わさるようにして積層した。真空バッグ成形して30cm角のパネルをオープン成形した。プリプレグの積層作業等の作業性には全く問題はなかった。

プリプレグ積層体の成形条件は次の通りとした。室温から50℃まで3℃/分で昇温し、続いて50℃、20 Torrの減圧下で30分間保持して脱気し、その後20 Torrの減圧状態を維持しながら1℃/分で120℃まで昇温し、120℃で1時間保持することによって、30cm角のパネルを得た。

得られたパネルは表面ボイドもなく、またパネルの中央部をカットして断面を確認したところ内部にボイドも見られなかった。

(比較例1)

含浸温度を70℃とした以外は、実施例1と同様にしてプリプレグを調製した。得られたプリプレグの断面を観察すると、離型紙側と反対側にまで樹脂が移動してきており、樹脂含浸率は100%であった。このプリプレグを実施例1と同様にして積層し、パネルを成形した。積層作業等の作業性には全く問題はなかったが、成形されたパネルの表面にはピンホールが確認された。また実施例1と同様にしてパネルの中央部断面を観察したところ、内部にボイドが多数確認された。

(比較例2)

実施例1と同様にして樹脂フィルムを調製し、プリプレグを調製した。ただし炭素繊維クロスに樹脂を含浸する条件としては室温で、加圧のみで実施した。含浸はほとんどされておらず、樹脂を供給した面と反対側には全く樹脂は見られなかった。得られたプリプレグの樹脂含浸率を測定したところ30%であった。このプリプレグを実施例1と同様にして積層し、パネルを成形した。積層は離型紙側の面をツール側にして実施した。

得られたパネルは表面には若干数のピンホールが確認され、また実施例1と同様にして中央部断面を観察すると内部ボイドが確認された。

三菱レイヨン社製炭素繊維クロスTR3110（フィラメント数3000本、平織、目付け200g/m²）に実施例1と樹脂組成物を同様にして含浸させて本発明のプリプレグを得た。樹脂含浸率を測定したところ70%であった。このプリプレグを[0° / 45° / 90° / -45° / 0° / 45° / 90° / -4

5° / -45° / 90° / 45° / 0° / -45° / 90° / 45° / 0°] のように16プライ積層し、1m角のパネルを成形した。積層は離型紙側の面をツール側にして積層した。積層作業等の作業性には全く問題はなかった。

成形条件は、室温から45℃まで5℃/分で昇温し、45℃、7 Torrの減圧下で60分間保持して脱気し、その後80℃までは2℃/分で昇温し、80℃から120℃までは0.7℃/分で昇温し、120℃で1時間保持し、1m角のパネルを得た。

得られたパネルは表面のピンホールもなく、実施例1と同様にして内部を観察したがボイドは確認されなかった。

(実施例4)

マトリックス樹脂として三菱レイヨン社製のエポキシ樹脂組成物#830を用いた。この樹脂を用いて実施例1と同様にして樹脂フィルムを調製し、TRK510に含浸させた。ただし含浸の温度は50℃とした。得られたプリプレグの樹脂含浸率を測定したところ60%であり、得られたプリプレグが本発明のプリプレグであることを確認した。このプリプレグを用い、図3に示す形状の成形品を成形した。成形型としては木製の雌型を用いた。積層構成は[0° / 45° / 90° / -45° / -45° / 90° / 45° / 0°] のように8プライとし、離型紙側の面をツール側とし、以下離型紙側の面とその反対側の面とが合わさるようにして積層した。積層作業等作業性には全く問題はなかった。

成形条件は、室温から45℃まで2℃/分で昇温し、45℃、2 Torrの減圧下で4時間保持して脱気し、その後80℃まで0.5℃/分で昇温して80℃で2時間保持し、成形品を得た。

得られた成形品の表面にピンホールはなく、また内部をカットして断面を観察したがボイドは確認できなかった。

(実施例5)

実施例1で用いた樹脂を用い、シート状補強繊維基材としてはSAERTEX社製ノン・クリンプト・ファブリック、Quadraxial-Carbon-Gelege (+45° : Carbon 267 g/m²、0° : Carbon 268 g/m²、-45° : Carbon 267 g/m²、90° : Carb

on 268 g/m²、Stitching: PES 6 g・m²、目付け1076 g/m²)を用い、実施例1と同様にしてプリプレグを調製した。ただし樹脂目付けは717 g/m²とした。樹脂含浸率を測定したところ75%であり、本発明のプリプレグであることを確認した。このプリプレグの面の向きを同じにして2プライ積層してFRPを成形した。成形条件は実施例1と同じ条件で実施した。得られた成形物は内部にボイドも見られず、表面にピンホールも見られなかった。

(実施例6)

熱硬化性樹脂100質量部に短繊維8.1質量部を加え、50℃においてニーダーで均一に混合し、熱硬化性樹脂組成物を得た。

次にこれを、ロールコーターを用いて、樹脂目付133 g/m²として離型紙に塗工した。得られた樹脂フィルムをシート状補強繊維基材である三菱レイヨン社製炭素繊維クロスTR3110(繊維目付け200 g/m²、平織)の片側より室温で供給し、40℃に加熱して、ロール加圧し、樹脂を供給した側から反対側まで樹脂が移動しないようにして本発明のプリプレグを調製した。樹脂含浸率を測定したところ、60%であった。

得られたプリプレグを繊維の配向方向(経糸)が[45°/0°/-45°/90°/45°/0°/-45°/90°/45°/0°/-45°/90°/90°/-45°/0°/45°/90°/-45°/0°/45°/90°/-45°/0°/45°]の計24プライになるように積層し、オープン成形して500mm×500mmのパネルを成形した。成形条件は、プリプレグの積層後、積層体をまず真空に引き、その後50℃で2時間、続いて80℃で2時間加熱し、常圧に戻し、130℃で1時間保持し、CFRPパネルを得た。昇温速度は0.5℃/分であり、130℃で1時間保持後の降温速度は2℃/分とした。

得られたCFRPパネルは、ピンホールもなく外観は非常に良好であり、又、パネル中央部をカットしたが内部にボイドは見られなかった。得られたパネルから試験片を切り出し、衝撃後の圧縮強度を測定した結果、262MPaと非常に高い値であった。

(比較例3)

実施例 6 と同様にしてプリプレグを調製した。ただし、シート状補強繊維基材と一体化する際に含浸を強化し、樹脂を供給した側と反対面に樹脂が存在しない部分がないくらいに含浸させた。樹脂含浸率は 100% であった。

得られたプリプレグを、実施例 6 と同様にして積層して成形し、CFRP パネルを得た。この CFRP パネルはピンホールが見られ、外観は良好ではなかった。又、パネル中央部をカットしたところ、内部にボイドが多数見られた。このパネルを用い、衝撃後の圧縮強度を測定した結果、222MPa と低かった。

(実施例 7)

シート状補強繊維基材として TR50S-12L を一方向に引き揃えてポリエステル系でステッチングした、一方向ステッチング強化用シート状補強繊維基材（繊維目付 200g/m²）を用いた以外は実施例 6 とまったく同様にして本発明のプリプレグを得た。得られたプリプレグの樹脂含浸率は 45% であった。

得られたプリプレグを、実施例 6 と同様にして積層し、成形して CFRP パネルを得た。パネルの中央部をカットしたところ、内部にボイドは見られなかった。得られたパネルから実施例 6 と同様にして衝撃後の圧縮強度を測定した結果、325MPa と高い値を示した。

(比較例 4)

実施例 7 と同様にして、プリプレグを調製した。ただし、シート状補強繊維基材と一体化する際に含浸を進め、樹脂を供給した側と反対側からも樹脂が出てくるくらいに含浸させた。樹脂含浸率は 100% であった。

得られたプリプレグを、実施例 7 と同様にして積層して成形し、CFRP パネルを得た。パネル中央部をカットしたところ、内部にボイドが見られた。このパネルを用い、実施例 6 と同様にして衝撃後の圧縮強度を測定した結果、283MPa と実施例 7 と比較して低かった。

(実施例 8)

(A) シート状補強繊維基材として三菱レイヨン社製炭素繊維クロス TRK510（繊維目付け 646g/m²、2/2 綾織、厚み 355μm）を用い、又（B）硬化性樹脂組成物として、80℃で 2 時間加熱することにより硬化可能である三菱レイヨン社製エポキシ樹脂 #830 を用いた。

この（Ｂ）硬化性樹脂組成物を離型紙に 175 g/m^2 の目付けで塗工した。この離型紙を、硬化性樹脂組成物面をそれぞれ内側にして、（Ａ）シート状補強繊維基材の表裏両面に貼り付けた。貼り付け条件は室温で、（Ｂ）硬化性樹脂組成物のタックを利用して貼り付けた。こうして得られた本発明のFRP成形用中間材料をカットして内部を観察したところ、硬化性樹脂組成物が含浸されていない部分が内部に連続して存在していることを確認した。

得られた本発明のプリプレグを同じ方向に10プライ積層し、 $800 \text{ mm} \times 800 \text{ mm}$ のCFRPパネルを成形した。成形条件は大気圧が 700 mmHg 以下に下がったのを確認してから、昇温速度 $1^\circ\text{C}/\text{分}$ で室温から昇温し、 50°C で3時間保持し、更に昇温を続け 80°C で2時間加熱し積層体を硬化した。なお、レオメトリックス社製DSR200を用い昇温速度 $2^\circ\text{C}/\text{分}$ で測定した、#830の 50°C での粘度は3500ポイズであった。

得られたCFRPパネルの表面にはまったくピンホールは見られなかった。又このFRPパネルの中央部をカットして断面を観察したが内部のボイドも観察されなかった。

（比較例5）

実施例8と同じ材料を用いてプリプレグを調製した。ただし樹脂目付けは 350 g/m^2 で塗工し、（Ａ）シート状補強繊維基材の片側のみに貼り付けた。得られたFRP成形用中間材料を、実施例1と同様にして成形し、FRPパネルを得た。

得られたFRPパネルの表面にはピンホールは見られなかったが、中央部をカットして断面を観察したところ、小さな内部ボイドが多数見られた。

（比較例6）

実施例8と同じ材料を用いてプリプレグを調製した。実施例8と同様に樹脂目付け 175 g/m^2 で塗工したが、（Ａ）シート状補強繊維基材の表裏面から単に貼り付けただけではなく、 60°C 、 0.1 MPa 、 $25 \text{ cm}/\text{分}$ でフュージングプレスに2回通して押しつけることで、しっかりと含浸させた。得られたプリプレグをカットして断面を観察したところ、硬化性樹脂組成物は内部にまで含浸されており、硬化性樹脂組成物のない部分が所々に見られたが、各々は硬化性樹

脂組成物によって分断されていた。

また、得られたプリプレグを、実施例 8 と同様に成形し、FRP パネルを得たが、得られた FRP パネルの表面には多数のピンホールが見られた。又中央部をカットして断面を観察したところ、大小たくさんの内部ボイドが見られた。

(実施例 9)

実施例 8 と同様に成形し、プリプレグを調整した。ただし、(B) 硬化性樹脂組成物として、80℃で2時間加熱することにより硬化可能である、以下に示す樹脂成分を55℃で均一になるまで混合したエポキシ樹脂組成物を用い、(B) 硬化性樹脂組成物を離型紙に塗工する際の目付けは215 g/m²とした。

エピコート 1001 (ジャパンエポキシレジン(株)社製ビスフェノール A 型エポキシ樹脂 (室温で固体)) 70 質量部

エピクロン N740 (大日本インキ化学工業(株)社製フェノールノボラック型エポキシ樹脂) 20 質量部

ノバキュア HX3722 ((株)旭化成社製マイクロカプセル型潜在性硬化剤) 10 質量部

オミキュア 94 (PTI ジャパン製アミン系硬化剤) 5 質量部

得られたプリプレグを用いて、実施例 8 と同様に CFRP パネルを製造した。得られた CFRP パネルの表面にはまったくピンホールは見られなかった。又この CFRP パネルの中央部をカットして断面を観察したが内部のボイドも観察されなかった。さらに、ASTM D790 に拠って、得られた CFRP パネルの曲げ強度を測定したところ、680 MPa と高い強度を示した。

(比較例 7)

実施例 9 と同様に成形し、プリプレグを調製した。ただし、樹脂フィルムを貼り付けた後、60℃、0.1 MPa、速度 25 cm/分の条件でフュージングプレスに2回通して押し付けることによりしっかりと含浸させた。得られたプリプレグをカットして断面を観察したところ、マトリックス樹脂は内部にまで含浸されており、マトリックス樹脂のない部分が所々に見られたが、各々はマトリックス樹脂によって分断されており、連続していなかった。

得られたプリプレグを用いて、実施例 9 と同様に CFRP パネルを製造した

。得られたCFRPパネルの表面には多数のピンホールが見られた。又中央部をカットして断面を観察したところ、大小たくさんの内部ボイドが見られた。また、このCFRPパネルの中央部をカットして断面を観察したが内部のボイドも観察されなかった。さらに、ASTM D790に拠って、得られたCFRPパネルの曲げ強度を測定したところ、420MPaと実施例9と比較して低い値であった。

(実施例10)

エポキシ樹脂組成物（三菱レイヨン（株）製 Ⅲ340、最低粘度20ポイズ）を、ロールコーターで片側表面が離型処理されている離型紙に単位面積あたり133g/m²で均一に塗布した。その樹脂担持シートの樹脂組成物側に三菱レイヨン製炭素繊維織物（TRK510（繊維目付：646g/m²））を貼り付けた。さらにその炭素繊維織物側から上記と同様の離型紙の離型処理を施してある面を炭素繊維織物側にして重ね合わせた。これらを40℃に加熱した二対のロールで加圧および加熱することによりプリプレグを得た。

得られたプリプレグは樹脂組成物の表面被覆率は3%であり、樹脂組成物が表面に存在している島部の織り目占有率は60%であった。また、作業性評価の結果、鉄板に良好に貼り付きタックも良好と判断された。

このプリプレグを用いて、次の方法でFRPを製造した。

プリプレグを縦20cm×横20cmに切断したものを、10枚を積層した。この積層体を表面が離型剤により処理された鉄製のベースプレート（厚み2mm）に配置した。さらにその上から10cm間隔で直径2mmの穴が空いているポリテトラフルオロエチレンフィルム、目付20g/m²のナイロン製布、目付40g/m²のガラス繊維不織布の順に被せた。それらをナイロンフィルムで覆い密閉した。そして、ナイロンフィルムで密閉した空間内部を600mmHg以下を保つように減圧しながら、昇温速度2℃/分で室温から130℃まで昇温後、130℃で2時間保持することで、FRPを得た。

得られたFRPについて、上述の評価を実施したところ、成形されたFRPのベースプレート側表面外観はピンホールがなく良好であり、断面写真観察においても層間および層内にボイドは観察されなかった。

(実施例 11～14)

実施例 10 と同様の樹脂組成物および補強繊維織物を用い、40℃に加熱したロールでの加圧および加熱を数回実施することで表面被覆率が表 1 に記載した繊維強化織物プリプレグをそれぞれ作製した。いずれのプリプレグも島部の織り目占有率は 60% であった。

これらのプリプレグを、実施例 10 と同様に評価した結果、いずれもプリプレグの取扱い性は良好であり、得られた FRP も外観が良好でボイドも見られなかった。

(実施例 15、16)

実施例 11 と同様にして、樹脂組成物の表面被覆率が 40% となるようにプリプレグを作成した。加熱加圧ロールでの含浸の回数を調整して島部の織り目占有率がそれぞれ 100% および 50% のプリプレグを得た。これらのプリプレグを、実施例 10 と同様に評価した結果、いずれもプリプレグの取扱い性は良好であり、得られた FRP も外観が良好かつ層内・層間ボイドも見られなかった。

(実施例 17～21)

実施例 17 では含浸時の温度を 60℃ とし、実施例 18 および 19 ではエポキシ樹脂組成物を表 2 に示したように最低粘度を高くし、実施例 20 および実施例 21 では使用する炭素繊維織物の目付が表 2 のような織物とした以外は、実施例 10 と同様にプリプレグを作製した。いずれのプリプレグもタックは良好で、得られた FRP の外観も良好でボイドも観察されなかった。

(実施例 22、23)

実施例 22 では、最低粘度を 1100 ポイズ、実施例 23 では、繊維目付を 1600 g/m² とし、他は、表 2 に示した値とした以外は、実施例 10 と同様にプリプレグを作製した。これらのプリプレグのタックは良好であった。一方、このプリプレグから得られる FRP は、内部ボイドは観察されたが、ピンホールはない物が得られた。

(実施例 24)

離型紙に単位面積あたり 266 g/m² で均一に塗布した以外は、実施例 10 と同様に、二対の加熱ロールで加圧加熱まで行ったのち、樹脂担時シートを剥ぎ

取り、その面にTR3110を貼り付け、さらに後から貼り付けたTR3110側から上記と同様の離型紙を重ね合わせ、再び40℃に加熱した二対の加熱ロールで加圧加熱後、後から重ね合わせた離型紙を剥ぎ取り、両面が海島状になっているプリプレグを得た。

得られたプリプレグの表面被覆率は、両面合わせて50%であり、島部の織り目占有率は60%であった。このプリプレグも、鉄板に良好に貼り付きタックも良好と判断された。また、このプリプレグを用いて上述の成形評価を実施したところ、成形されたFRPの表面はピンホールがなく外観が良好であり、ボイドも観察されなかった。

(比較例8～10)

表3に示した、表面被覆率、島部の織り目占有率、繊維目付、の値とした以外は実施例9と同様にプリプレグを作成し、評価を実施した。その結果、表面被覆率が、実施例10に比べ低い比較例8はタックが弱く、取扱い性が悪いものであった。一方、実施例10に比べ表面被覆率が高すぎる比較例9、および、実施例10に比べ島部の織り目占有率が低い比較例10は、ピンホールや層間ボイドが観察され、外観および機械物性を満足するものは得られなかった。

実施例25～30、比較例11～14で用いた熱硬化性樹脂組成物のアセトン溶液は、下記成分からなるエポキシ樹脂組成物(室温で固体)をアセトンに均一に溶解して調製した、エポキシ樹脂組成物が60質量%のアセトン溶液を用いた(以下、単にエポキシ溶液と呼ぶ)。

<エポキシ樹脂組成物>

エピコート828 (ジャパンエポキシレジン(株)社製ビスフェノールA型エポキシ樹脂(室温で液体)) 50質量部

エピコート1004 (ジャパンエポキシレジン(株)社製ビスフェノールA型エポキシ樹脂(室温で固体)) 30質量部

エピクロンN740 (大日本インキ化学工業(株)社製フェノールノボラック型エポキシ樹脂) 20質量部

DCMU99 (保土ヶ谷化学社(株)製3,4-ジクロロフェニル-N,N-ジメ

チウレア)

5 質量部

(実施例 25)

炭素繊維を経糸及び緯糸に用いた三菱レイヨン社製、炭素繊維織物パイロフィルTRK510 (2/2綾織、繊維目付け646 g/m²、厚み0.57 mm) を、エポキシ溶液中に浸漬することにより含浸し、40℃の温風で乾燥、脱溶剤して、レジンコンテンツ46.7質量% (樹脂目付け564 g/m²) のプリプレグを得た。このプリプレグの厚みをノギスを用いて測定すると、厚み(A) = 0.85 mmであった。このプリプレグに基材として炭素繊維を経糸及び緯糸に用いた三菱レイヨン社製炭素繊維織物パイロフィルTR3110 (平織、繊維目付け200 g/m²、厚み(B) = 0.23 mm) を用い、経糸及び緯糸の配向角度がプリプレグと同一方向となるように片面に貼り合わせて、FRP成形用中間材料を得た。この中間材料の(B)/(A)は0.27、中間材料全体の繊維目付けは846 g/m²、レジンコンテンツは40質量%であった。

得られたFRP成形用中間材料のプリプレグ側の面を成型型に貼り付け、同一配向角度で同じ面を同じ向きにして3プライ積層し、500 mm×500 mmの平板をオープン成形した。成形条件は次のとおりとした。すなわち、5 Torr以下の該真空下で室温から50℃まで昇温速度3℃/分で昇温し、50℃で3時間保持し、その後120℃まで0.5℃/分で昇温し、120℃で2時間保持し、FRPパネルを得た。

得られたFRPパネルはオープン成形であるにもかかわらず、表4に示したように、表面にはピンホールが見られず、又、FRPパネル中央部をカットして内部を観察したが、内部にもボイドは見られなかった。

(実施例 26)

レジンコンテンツを57.1質量% (樹脂目付け861 g/m²)、厚み(A) = 1.1 mmとしたこと以外は、実施例25と同様にしてプリプレグを調製した。得られたプリプレグに、基材としてプリプレグに用いた補強繊維織物と同じ、厚み(B) = 0.57 mmのTRK510を用い、プリプレグの補強繊維の配向方向から45°傾けて片面に貼り合わせてFRP成形用中間材料を得た。この中間材料の(B)/(A)は0.52、中間材料全体の繊維目付けは129

2 g/m²、レジンコンテンツは40質量%であった。

得られたFRP成形用中間材料を経糸の繊維配向角度が[−45°/0°/45°/90°/90°/45°/0°/−45°]となるように積層し、実施例24と同様にしてオープン成形してFRPパネルを得た。ただし、本実施例における中間材料は0°/45°の二層構造なので、本中間材料単位では4プライ積層した。

得られたFRPパネルは、表4に示したように、表面にはピンホールが見られず、又FRPパネル中央部をカットして内部を観察したが、内部にもボイドは見られなかった。

(実施例27)

TRK510に代えて日東紡社製ロービングガラスクロスWR800を用い、レジンコンテンツを53.3質量% (樹脂目付けは450 g/m²)、厚み(A)=0.71 mmとした以外は、実施例25と同様にしてプリプレグを得た。さらに、このプリプレグにパイロフィルTR3110を、経糸及び緯糸の配向角度がプリプレグと同一方向となるように、片面に貼り合わせて、ガラス繊維/炭素繊維のハイブリッドFRP成形用中間材料を得た((B)/(A)=0.32)。

得られた本発明の中間材料を、同一配向角度で同じ面を同じ向きにして4プライ積層し、実施例25と同様にしてオープン成形し、ガラス繊維/炭素繊維のハイブリッドFRPを得た。本発明の中間材料を用いればハイブリッドFRPが簡単に成形できた。

又得られたFRPパネルは、表4に示したように、表面にはピンホールが見られず、又FRPパネル中央部をカットして内部を観察したが、内部にもボイドは見られなかった。

(実施例28)

レジンコンテンツを51.9質量% (樹脂目付け、697.5 g/m²)、厚み(A)=0.96 mmとした以外は、実施例25と同様にプリプレグを調製した。得られたプリプレグに基材としてパイロフィルTR3110を経糸及び緯糸の配向角度がプリプレグと同一方向となるように、プリプレグの表裏両面に貼り付け、本発明のFRP成形用中間材料を得た。この中間材料は、(B)/(A)

= 0.24、中間材料全体の炭素繊維目付けは 1064 g/m^2 、レジンコンテンツは40質量%であった。

得られた本発明の中間材料を、同一配向角度で同じ面を同じ向きに10プライ積層し、実施例25と同様にしてオープン成形してFRPパネルを得た。

得られたFRPパネルは、表4に示したように、表面にはピンホールが見られず、又FRPパネル中央部をカットして内部を観察したが、内部にもボイドは見られなかった。

(実施例29)

エポキシ樹脂に代えて、大日本インキ化学工業社製フェノール樹脂のメタノール溶液、フェノライト5900 (約60質量%) を用い、レジンコンテンツを57.1質量% (樹脂目付けは 861 g/m^2)、厚み (A) = 1.1 mmとした以外は実施例25と同様にしてのプリプレグを調整した。これにパイロフィルTR3110を炭素繊維の配向方向が同じ向きになるようにして、片面に貼り合わせてFRP成形用中間材料を得た。この中間材料の (B) / (A) は0.21、中間材料全体の繊維目付けは 1292 g/m^2 、レジンコンテンツは40質量%であった。

得られた本発明の中間材料3プライを同じ向きに積層し、 $1000 \text{ mm} \times 1000 \text{ mm}$ のFRPパネルをオープン成形した。成形条件は、5 Torr以下の真空下で、90℃まで0.5℃/分で昇温し、90℃で20時間保持した。

得られたFRPパネルは、表4に示したように表面はピンホールが見られず、又FRPパネル中央部をカットして内部を観察したが、内部にもボイドは見られなかった。

(比較例11)

プリプレグに基材を貼り付けない場合の例を示す。レジンコンテンツを40.0% (樹脂目付け 431 g/m^2)、厚み (A) = 0.73 mmとした以外は、実施例25と同様にしてプリプレグを調製した。

得られたプリプレグのみを、基材を貼り付けずに、 $[-45^\circ / 0^\circ / 45^\circ / 90^\circ / 90^\circ / 45^\circ / 0^\circ / -45^\circ]$ に8プライ積層し、実施例24と同様にしてオープン成形してFRPパネルを得た。

得られたFRPパネルは、表4に示したように表面にピンホールが多数見られ、又FRPパネル中央部をカットして内部を観察したところ、内部にもボイドが多数見られた。

(比較例12)

レジンコンテンツを40.5% (樹脂目付け430 g/m²)、厚み(A) = 0.74 mmとした以外は、実施例25と同様にしてプリプレグを調製した。このプリプレグに基材としてユニチカグラスファイバー(株)社製ガラスクロスH20 F5 104 (厚み(B) = 0.04 mm) を貼り合わせてFRP成形用中間材料を得た。この中間材料の(B) / (A) は0.05であった。

このFRP成形用中間材料を実施例25と同様にしてオープン成形してFRPパネルを得た。得られたFRPパネルは、表4に示したように表面にピンホールが見られ、又FRPパネル中央部をカットして内部を観察したところ、内部にもボイドが見られた。

(比較例13)

レジンコンテンツを32.0% (樹脂目付け300 g/m²)、厚み(A) = 0.62 mmとした以外は、実施例25と同様にしてプリプレグを調製した。このプリプレグにポリエステル繊維不織布 (繊維目付け132 g/m²、厚み(B) = 1.7 mm) を貼り合わせてFRP成形用中間材料を得た。このFRP成形用中間材料の(B) / (A) は2.74であった。

このFRP成形用中間材料を実施例25と同様にしてオープン成形してFRPパネルを得た。得られたFRPパネルは、表4に示したように表面に樹脂未含浸部が多数見られ、又FRPパネル中央部をカットして内部を観察したところ、内部にもボイド多数が見られた。

(実施例30)

三菱レイヨン製炭素繊維パイロフィルTR50S-12Lを繊維目付け190 g/m²で一方向に引き揃え、実施例25と同様にしてレジンコンテンツ30.2質量% (樹脂目付け、82.3 g/m²)、厚み(A) = 0.18 mmのプリプレグを調製した。このプリプレグに厚み(B) = 0.32 mmのナイロン12繊維からなる不織布 (繊維目付け20 g/m²) を片面に貼り付けてFRP成形

用中間材料を得た ($(B)/(A) = 1.78$)。

得られたFRP成形用中間材料を炭素繊維の配向角度が $[-45^\circ / 0^\circ / 45^\circ / 90^\circ]$ 3s となるように計24プライ積層した (3sとは積層の繰返し単位を3回繰り返したものを鏡面で対称になるように貼り合わせたことを示す。すなわち、最初の12プライは炭素繊維側を型側とし、その後の12プライは炭素繊維側を型と反対側に積層した)。このようにして積層し、実施例24と同様にしてオープン成形してFRPパネルを得た。

得られたFRPパネルの表面及び層間にはピンホールはみられず、又FRPパネル中央部をカットして内部を観察したが、内部にもボイドは見られなかった。このパネルのCAI (衝撃後の残存圧縮強度) 測定を行った。CAI測定はSACMAのSRM2-88法に準拠して実施した。加えた衝撃は1500インチ・ポンド/インチとした。その結果、得られたパネルのCAI測定の結果は350MPaとFRPとして高い値であった。

(比較例14)

レジンコンテンツは35.0% (樹脂目付け102.3g/m²)、厚み(A) = 0.19mmとした以外は、実施例25と同様にしてプリプレグを調製した。得られたプリプレグのみを $[-45^\circ / 0^\circ / 45^\circ / 90^\circ]$ 3s となるように計24プライ積層し、実施例25と同様にオープン成形してFRPを成形した。

得られたFRPパネルは、表面、層間に若干のボイドがみられ、又FRPパネル中央部をカットして内部を観察したが、内部にもボイドが見られた。又、得られたパネルのCAI測定を行ったところ、210MPaと低かった。

表 1

	実施例 1 0	実施例 1 1	実施例 1 2	実施例 1 3	実施例 1 4	実施例 1 5	実施例 1 6
表面被覆率 (%)	3	20	40	60	80	40	40
島部の織り目占有率 (%)	60	60	60	60	60	40	100
最低粘度 (ポイズ)	20	20	20	20	20	20	20
補強繊維織物の繊維目付 (g/m ²)	650	650	650	650	650	650	650
外観 (ピンホールの有無)	無	無	無	無	無	無	無
ボイドの有無	無	無	無	無	無	無	無
タック	良好	良好	良好	良好	良好	良好	良好

表 2

	実施例 1 7	実施例 1 8	実施例 1 9	実施例 2 0	実施例 2 1	実施例 2 2	実施例 2 3	実施例 2 4
表面被覆率 (%)	60	60	60	60	60	60	60	50
島部の織り目占有率 (%)	50	50	50	50	50	60	60	60
最低粘度 (ポイズ)	20	950	100	500	500	1100	500	20
補強繊維織物の繊維目付 (g/m ²)	650	650	650	50	1500	650	1600	400
外観 (ピンホールの有無)	無	無	無	無	無	無	無	無
ボイドの有無	無	無	無	無	無	有	有	無
タック	良好	良好	良好	良好	良好	良好	良好	良好

表 3

	比較例 8	比較例 9	比較例 10
表面被覆率 (%)	2	81	70
島部の織り目占有率 (%)	60	60	35
最低粘度 (ポイズ)	20	20	20
補強繊維織物の繊維目付 (g/m ²)	650	650	650
外観 (ピンホールの有無)	無	無	有
ボイドの有無	有	有	有
タック	不良	良好	良好

表 4

	実施例 25	実施例 26	実施例 27	実施例 28	実施例 29	実施例 30	比較例 11	比較例 12	比較例 13	比較例 14
プリプレグ補強繊維	TRK510	TRK510	WR800	TRK510	TRK510	TR50S-12L	TRK510	TRK510	TRK510	TR50S-12L
プリプレグマトリックス樹脂	エポキシ樹脂	エポキシ樹脂	エポキシ樹脂	エポキシ樹脂	フェノール樹脂	エポキシ樹脂	エポキシ樹脂	エポキシ樹脂	エポキシ樹脂	エポキシ樹脂
プリプレグレジンコンテント (%)	46.7	57.1	53.3	51.9	57.1	30.2	40.0	40.5	32.0	35.0
基材	TR3110	TRK510	TR3110	TR3110	TR3110	ナイロン12 繊維不織布	無	H20	ポリエスデル繊維不織布	無
プリプレグ厚み (mm)	0.85	1.1	0.71	0.96	1.1	0.18	0.73	0.74	0.62	0.19
基材厚み (mm)	0.23	0.57	0.23	0.23	0.23	0.32	-	0.04	1.7	-
(B) / (A)	0.27	0.52	0.32	0.24	0.21	1.78	-	0.05	2.74	-
FRP成型体のポイド及びピンホールの有無	無	無	無	無	無	無	有	有	有	有

TRK510 : 三菱レイヨン社製炭素繊維織物パイロフィルTRK510
 TR3110 : 三菱レイヨン社製炭素繊維織物パイロフィルTR3110
 WR800 : 日東紡社製ロービングガラスクロスWR800
 TR50S-12L : 三菱レイヨン社製炭素繊維パイロフィルTR50S-12Lからなる一方向材
 H20 : ユニチカグラスファイバー社製ガラスクロスH20 F5 104

産業上の利用可能性

従来のプリプレグ並みの作業性を維持しながら、オートクレーブを用いずとも、真空圧のみによる成形においても内部のボイドや表面のピンホールがなく、外観に優れたFRPを得ることができる。

請求の範囲

1. 補強繊維と、補強繊維を有するシート状補強繊維基材と、マトリックス樹脂とを有し、前記マトリックス樹脂はシート状補強繊維基材に含浸されかつシート状補強繊維基材の片側表面を覆い、かつ、マトリックス樹脂含浸率が35%以上95%以下であるプリプレグ。

2. 補強繊維と、補強繊維を有するシート状補強繊維基材と、マトリックス樹脂とを有し、前記マトリックス樹脂がシート状補強繊維基材の両表面上に存在し、かつ、シート状補強繊維基材の内部にマトリックス樹脂で含浸されていない部分が連続しているプリプレグ。

3. 補強繊維織物からなるシート状補強繊維基材と、マトリックス樹脂とを有し、少なくとも片側表面が、表面にマトリックス樹脂が存在する樹脂含浸部分（島部）と、表面にマトリックス樹脂が存在しない繊維部分（海部）とからなる海島状となっており、海島状になっている面の、マトリックス樹脂の表面被覆率が3%以上80%以下、下記式（1）で表される島部の織り目占有率が40%以上であるプリプレグ。

$$\text{島部の織り目占有率 (\%)} = (T/Y) \times 100 \cdots \cdots (1)$$

（T：織り目を被覆している島部の数、Y：海島状になっている面側にある補強繊維織物の織り目の数）

4. マトリックス樹脂が、熱硬化性樹脂組成物である請求の範囲第1項～第3項のいずれか1項に記載のプリプレグ。

5. 熱硬化性樹脂組成物が、90℃で2時間保持される場合に硬化可能である請求の範囲第4項に記載のプリプレグ。

6. 熱硬化性樹脂組成物が、1000ポイズ以下の最低粘度を有する請求の範囲

第4項に記載のプリプレグ。

7. 熱硬化性樹脂組成物が、主成分としてエポキシ樹脂を有する請求の範囲第4項に記載のプリプレグ。

8. 熱硬化性樹脂組成物が、熱可塑性樹脂を有し、その熱可塑性樹脂は熱硬化性樹脂組成物に溶解していない状態である請求の範囲第4項に記載のプリプレグ。

9. 熱可塑性樹脂が、長さが1～50mmである短繊維状熱可塑性樹脂である請求の範囲第8項に記載のプリプレグ。

10. 短繊維状熱可塑性樹脂は、300テックス以下の繊度を有する請求の範囲第9項に記載のプリプレグ。

11. 補強繊維が、炭素繊維及び／またはガラス繊維である請求の範囲第1項～第3項のいずれか1項に記載のプリプレグ。

12. シート状補強繊維基材が、200g/m²以上1500g/m²以下の繊維目付けを有する請求の範囲第1項～第3項のいずれか1項に記載のプリプレグ。

13. シート状補強繊維基材が、一方向材、織物、編物、組物、マット材、不織布、またはステッチングシートからなる群から選ばれるいずれか一形態である請求の範囲第1項～第3項のいずれか1項に記載のプリプレグ。

14. シート状補強繊維基材が、200μm以上の厚みを有する請求の範囲第1項～第3項のいずれか1項に記載のプリプレグ。

15. 樹脂担持シートにマトリックス樹脂を塗布し、樹脂担持シートのマトリックス樹脂塗布面をシート状補強繊維基材の両面に貼り、樹脂担持シートとシート

状補強繊維基材との積層体を室温～40℃の条件下で加圧してマトリックス樹脂をシート状補強繊維基材に含浸させ、シート状補強繊維基材の内部はマトリックス樹脂で含浸されていない連続的な部分が存在するプリプレグの製造方法。

16. 樹脂担持シートにマトリックス樹脂を塗布し、樹脂担持シートのマトリックス樹脂塗布面と補強繊維織物の片側表面とを貼り合わせ、補強繊維織物の他方の表面に保護フィルムを貼った後、加熱および／または加圧してマトリックス樹脂を補強繊維織物に含浸し、保護フィルム側の補強繊維織物表面を表面にマトリックス樹脂が存在する樹脂含浸部分（島部）と、表面にマトリックス樹脂が存在しない繊維部分（海部）とからなる海島状とするプリプレグの製造方法。

17. マトリックス樹脂塗布面に、さらに熱硬化性樹脂組成物に溶解されていない熱可塑性樹脂を含有する熱硬化性樹脂組成物を均一に塗布する請求の範囲第16項に記載のプリプレグの製造方法。

18. 補強繊維と、マトリックス樹脂とを有するプリプレグと、プリプレグの少なくとも片側表面に戴置される熱硬化性樹脂組成物を実質的に含浸していない基材とを有し、前記プリプレグの厚み（A）と、基材の厚み（B）との比（B）／（A）が0.1以上2.5以下であるFRP成形用中間材料。

19. マトリックス樹脂が、熱硬化性樹脂組成物である請求の範囲第18項に記載のプリプレグ。

20. 熱硬化性樹脂組成物を実質的に含浸していない基材が、繊維状熱可塑性樹脂を有する請求の範囲第18項に記載のFRP成形用中間材料。

21. 硬化性樹脂組成物を実質的に含浸していない基材が、熱可塑性樹脂の不織布である請求の範囲第18項に記載のFRP成形用中間材料。

22. 熱硬化性樹脂組成物を実質的に含浸していない基材が、補強繊維を有する請求の範囲第18項に記載のFRP成形用中間材料。

23. 補強繊維が、前記プリプレグに含まれる補強繊維と同じ補強繊維である請求の範囲第22項に記載のFRP成形用中間材料。

24. 補強繊維が、前記プリプレグに含まれる補強繊維と異なる角度をなして配置されている請求の範囲第22項に記載のFRP成形用中間材料。

25. 補強繊維が、前記プリプレグに含まれる補強繊維と異なる補強繊維である請求の範囲第22項に記載のFRP成形用中間材料。

26. マトリックス樹脂が、エポキシ樹脂組成物又はフェノール樹脂組成物である請求の範囲第18項に記載のFRP成形用中間材料。

27. 前記プリプレグに含まれる補強繊維が、炭素繊維及び／又はガラス繊維である請求の範囲第18項に記載のFRP成形用中間材料。

28. ラッカー方式によりプリプレグを調製し、該プリプレグの少なくとも片側表面に、熱硬化性樹脂組成物を実質的に含浸していない基材を貼り合わせるFRP成形用中間材料の製造方法。

29. 請求の範囲第1項～第3項のいずれか一項に記載のプリプレグを積層し、真空バッグ成形法により成形する繊維強化複合材料の製造方法。

30. 請求の範囲第18項に記載のFRP成形用中間材料を積層し、真空バッグ成形法により成形する繊維強化複合材料の製造方法。

31. 請求の範囲第1項又は第3項に記載のプリプレグの同じ側の面を同じ向き

に積層する繊維強化複合材料の製造方法。

32. 請求の範囲第18項に記載のFRP成形用中間材料の同じ側の面を同じ向きに積層する繊維強化複合材料の製造方法。

33. 前記真空バッグ成形法において、150℃以下の一次硬化温度で10分以上一次硬化を行ったのち、更に一次硬化温度以上の温度で成形する請求の範囲第29項に記載の繊維強化複合材料の製造方法。

34. 前記真空バッグ成形法において、150℃以下の一次硬化温度で10分以上一次硬化を行ったのち、更に一次硬化温度以上の温度で成形する請求の範囲第31項に記載の繊維強化複合材料の製造方法。

35. 前記プリプレグを、室温以上50℃以下、かつ、圧力が50 Torr以下の条件で脱気し、次に圧力を50 Torr以下に保ったまま成形温度まで昇温して成形する請求の範囲第29項に記載の繊維強化複合材料の製造方法。

36. 温度まで昇温する際の昇温速度が、成形温度より少なくとも20℃以上低い温度から昇温する場合、1℃/分以下である請求の範囲第35項に記載の繊維強化複合材料の製造方法。

1/4

図 1

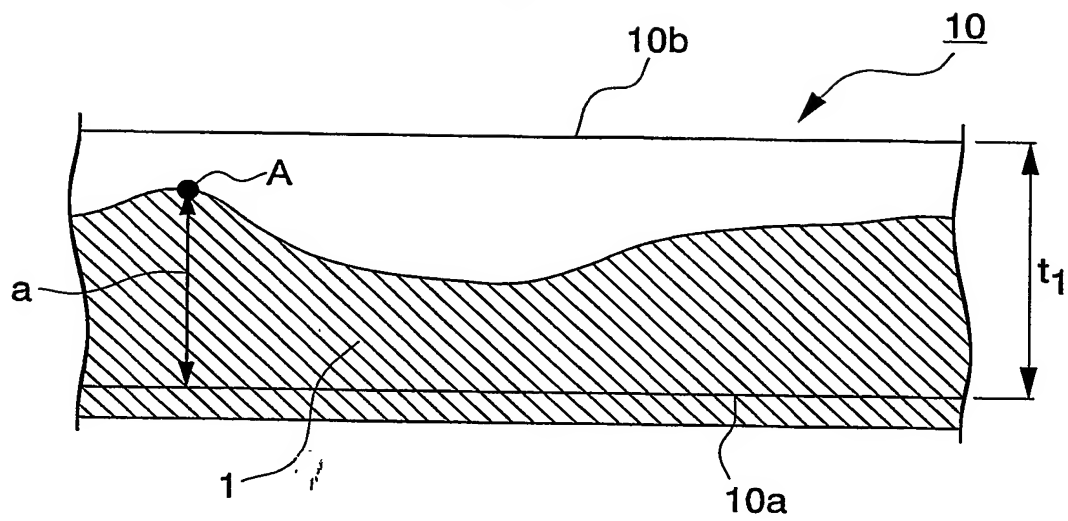
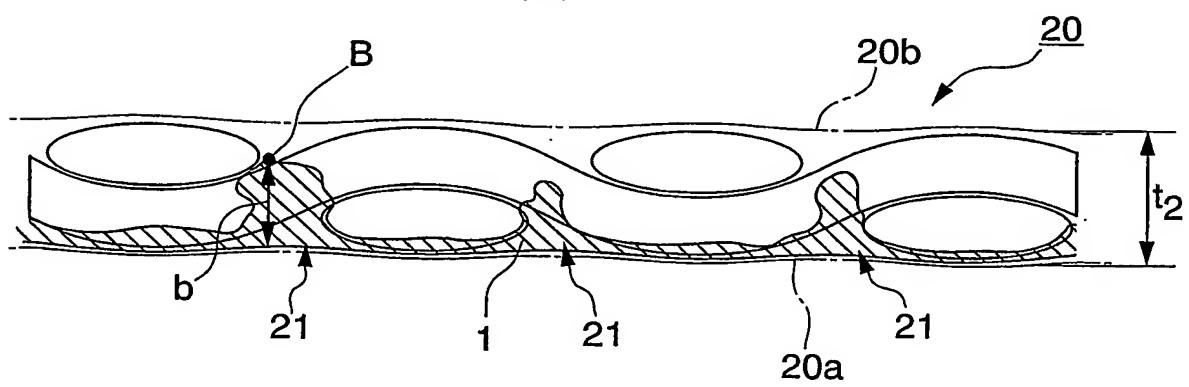


図 2



2/4

図 3

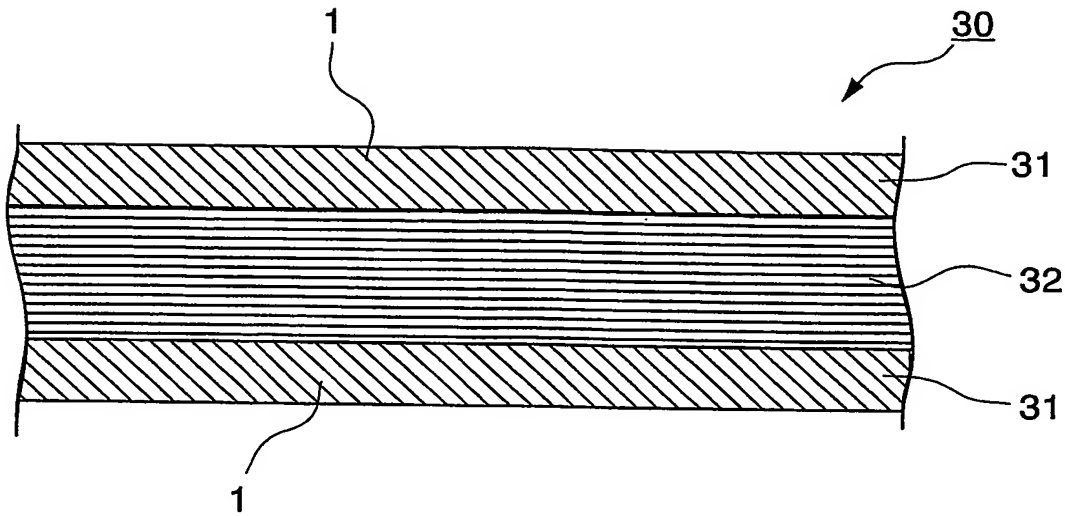


図 4

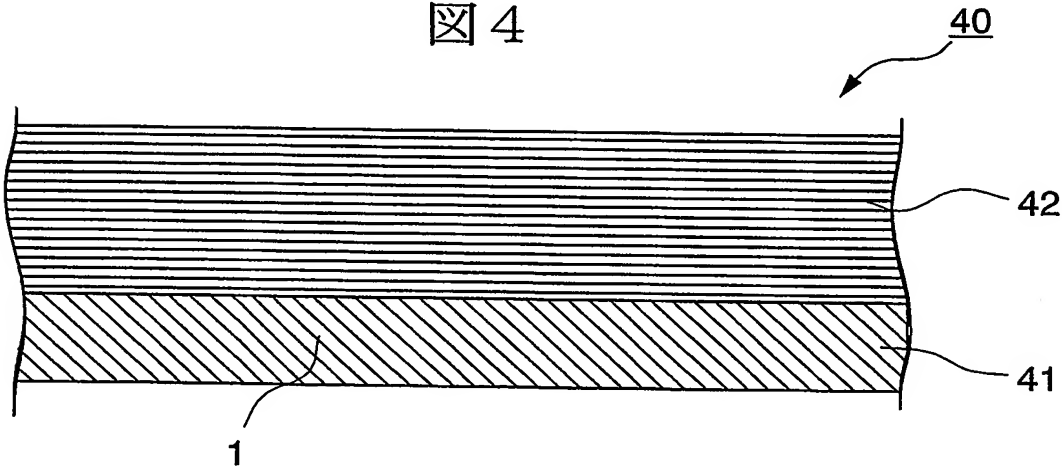
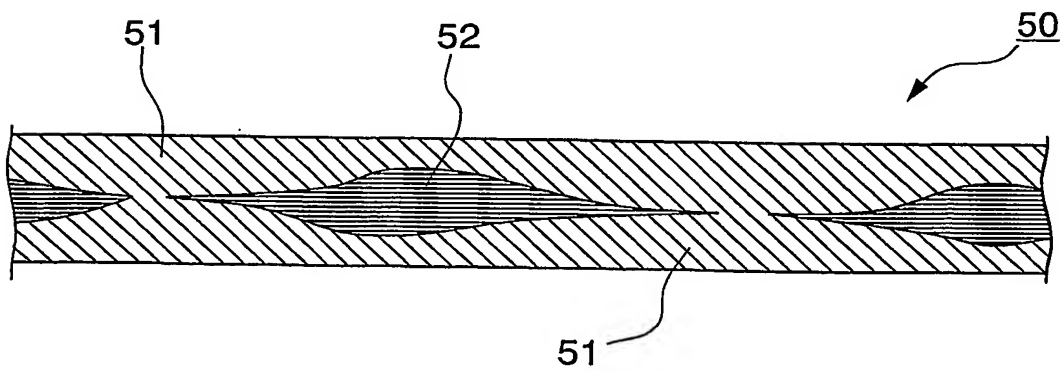


図 5



3/4

図 6

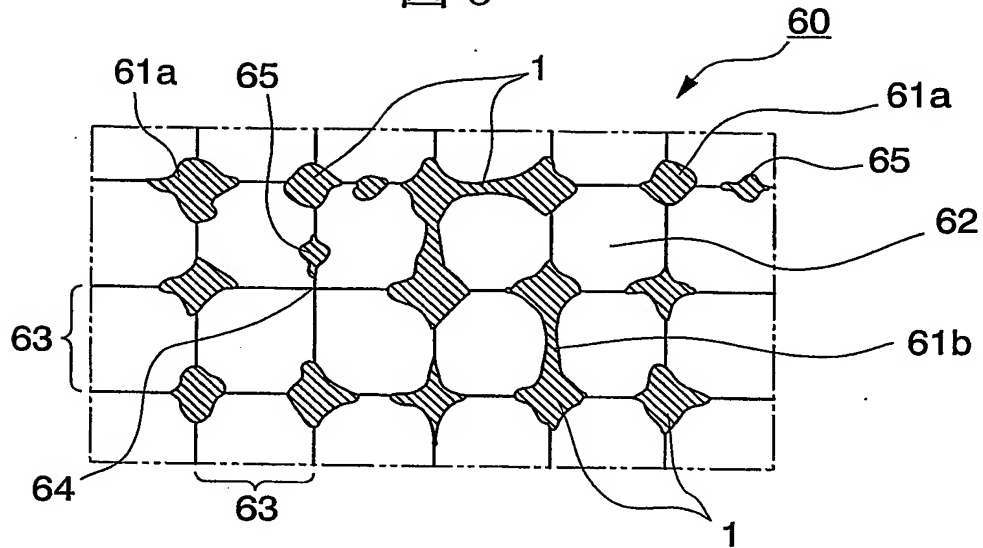


図 7

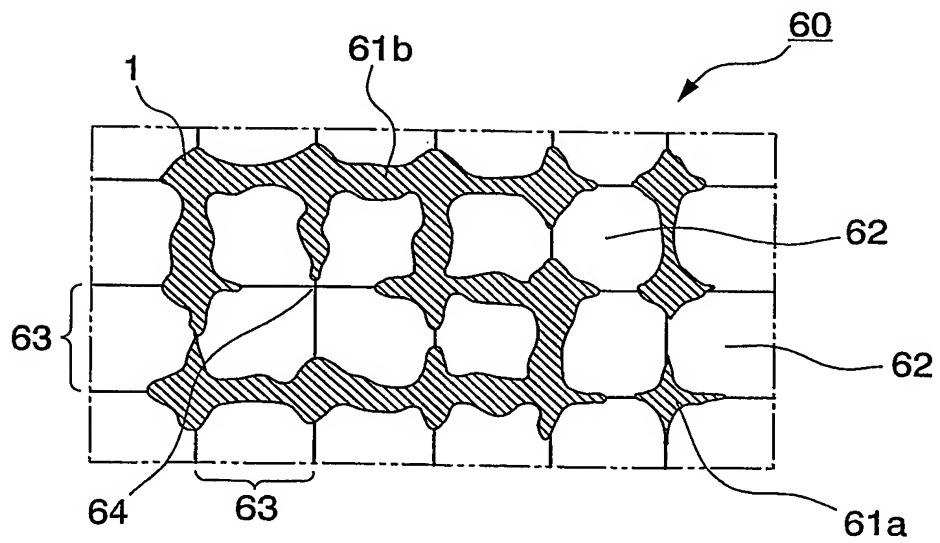
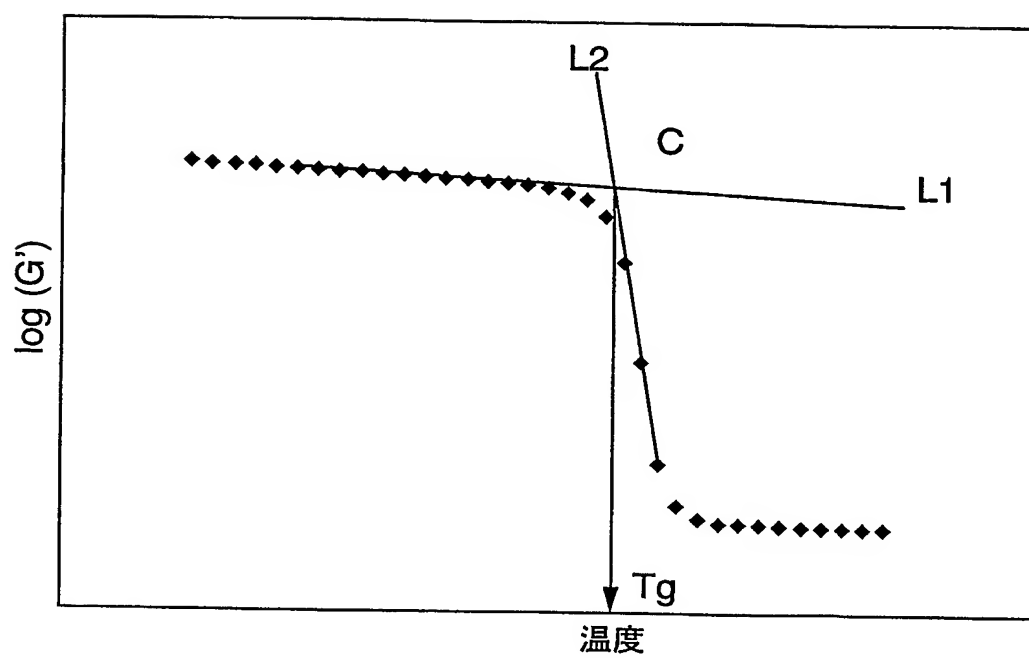


図 8



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP03/09176

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl⁷ B29B11/16, B29C70/06, B32B5/28//B29K105:08, B29L7:00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl⁷ B29B11/16, B29C70/06, B32B5/28

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1926-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2003
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2003	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2003

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y	JP 01-200914 A (Mitsubishi Rayon Co., Ltd.), 14 August, 1989 (14.08.89), Claims; page 2, lower right column, lines 9 to 15; page 4, lower left column, lines 3 to 12 (Family: none)	3,16 1,2,4-15, 17-36
Y	WO 98/34979 A1 (CYTEC TECHNOLOGY CORP.), 13 August, 1998 (13.08.98), Claims & JP 2001-511827 A & AU 9861449 A & EP 960155 A1 & BR 9807657 A & US 6139942 A & KR 2000070769 A	1-36

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"E" earlier document but published on or after the international filing date	"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	"&" document member of the same patent family
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	

Date of the actual completion of the international search
05 September, 2003 (05.09.03)

Date of mailing of the international search report
24 September, 2003 (24.09.03)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP03/09176

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	WO 00/27632 A1 (STRUCTURAL POLYMER SYSTEMS LTD.), 18 May, 2000 (18.05.00), Claims & JP 2002-529274 A & AU 9964820 A & EP 1128958 A1 & GB 2364957 A	1-36
Y	JP 56-115216 A (Hitachi Chemical Co., Ltd.), 10 September, 1981 (10.09.81), Claims; page 3, upper right column, lines 6 to 9 (Family: none)	1-36
Y	JP 60-038134 A (Daiwa Seiko Inc.), 27 February, 1985 (27.02.85), Claims; page 2, upper left column, lines 3 to 9 (Family: none)	1-36
Y	JP 60-060136 A (Daiwa Seiko Inc.), 06 April, 1985 (06.04.85), Claims; page 2, lower left column, line 16 to lower right column, line 5 (Family: none)	1-36
P,A	JP 2002-249605 A (Toray Industries, Inc.), 06 September, 2002 (06.09.02), Claims (Family: none)	1-36
P,A	JP 2002-327076 A (Toray Industries, Inc.), 15 November, 2002 (15.11.02), Claims (Family: none)	1-36
P,A	JP 2003-082117 A (Toray Industries, Inc.), 19 March, 2003 (19.03.03), Claims & WO 03/04758 A1	1-36
P,A	JP 2003-138041 A (Toray Industries, Inc.), 14 May, 2003 (14.05.03), Claims (Family: none)	1-36

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ B29B11/16 B29C70/06 B32B5/28
// B29K105:08 B29L7:00

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ B29B11/16 B29C70/06 B32B5/28

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1926-1996年
日本国公開実用新案公報 1971-2003年
日本国実用新案登録公報 1996-2003年
日本国登録実用新案公報 1994-2003年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X Y	JP 01-200914 A (三菱レイヨン株式会社) 1989. 08. 14, 特許請求の範囲, 第2頁右下欄第9-15行, 第4頁 左下欄第3-12行 (ファミリーなし)	3, 16 1, 2, 4-15, 17-36
Y	WO 98/34979 A1 (CYTEC TECHNOLOGY CORP.) 1998. 08. 13, 特許請求の範囲 & JP 200 1-511827 A & AU 9861449 A & EP 96015 5 A1 & BR 9807657 A & US 6139942 A & K R 2000070769 A	1-36

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。

☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献
「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

05.09.03

国際調査報告の発送日

24.09.03

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)
郵便番号100-8915
東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

天野 宏樹

4 J 9272

電話番号 03-3581-1101 内線 3456

C (続き). 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
Y	WO 00/27632 A1 (STRUCTURAL POLYMER SYSTEMS LIMITED) 2000. 05. 18, 特許請求の範囲&JP 2002-529274 A&AU 9964820 A&EP 1128958 A1&GB 2364957 A	1-36
Y	JP 56-115216 A (日立化成工業株式会社) 1981. 09. 10, 特許請求の範囲, 第3頁右上欄第6-9行 (ファミリーなし)	1-36
Y	JP 60-038134 A (ダイワ精工株式会社) 1985. 02. 27, 特許請求の範囲, 第2頁左上欄第3-9行 (ファミリーなし)	1-36
Y	JP 60-060136 A (ダイワ精工株式会社) 1985. 04. 06, 特許請求の範囲, 第2頁左下欄16行-右下欄第5行 (ファミリーなし)	1-36
PA	JP 2002-249605 A (東レ株式会社) 2002. 09. 06, 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1-36
PA	JP 2002-327076 A (東レ株式会社) 2002. 11. 15, 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1-36
PA	JP 2003-082117 A (東レ株式会社) 2003. 03. 19, 特許請求の範囲&WO 03/04758 A1	1-36
PA	JP 2003-138041 A (東レ株式会社) 2003. 05. 14, 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1-36